



Evaluación de un sistema de refrigeración por adsorción química, empleando como par adsorbente compuesto GE/CA/LiCl – adsorbato $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ al 25 % v/v

Eduar Ernesto Pérez Rojas

Universidad del Norte
Departamento de ingeniería mecánica
Barranquilla, Colombia
2019

Evaluación de un sistema de refrigeración por adsorción química, empleando como par adsorbente compuesto GE/CA/LiCl– adsorbato NH₃/H₂O al 25 % v/v

Eduar Ernesto Pérez Rojas

Tesis presentada como requisito para optar al título de:
Magister en ingeniería mecánica

Director:
(Ph.D.) Mauricio Carmona García

Codirector:
(M.Sc.) Julián Yepes Martínez

Grupo de Investigación:
Uso Racional de la Energía y Medio Ambiente: UREMA

Universidad del Norte
Departamento de ingeniería mecánica
Barranquilla, Colombia
2019

A mi Madre,

Mildred Rojas Madariaga

*Todos mis logros son reflejo de su amor y
dedicación.*

Agradecimientos

A Dios, quien me ha guiado y brindado la sabiduría para poder afrontar los retos que a diario se presentan en mi vida.

A mi familia, mi madre Mildred, mis hermanos Jhon Danilo y Alver José, quienes me apoyan desde el comienzo de mi formación y supieron alentarme para seguir adelante.

Agradezco especialmente a todas las personas que con su apoyo contribuyeron a mi formación profesional durante este posgrado.

Al profesor Mauricio Carmona García Ph.D., por su guía, amistad, profesionalismo, conocimientos y su apoyo incondicional a lo largo de este ciclo académico.

Al profesor Julián Yepes Martínez MSc., por su colaboración durante el desarrollo del proyecto.

Al profesor Alberto Alvis Arrieta Ph.D., por su colaboración para realizar los análisis de termogravimetría en su laboratorio.

A mis compañeros y amigos: Lisneider Sánchez, Daniel Quintero, Angie Rincón, Mario Palacio, Iván Gómez, Jesús García, Abraham Sánchez, Michelle Romero, Blanca Foliaco, Adriana Rincón, Iván Romero, David Acosta, Iván Portnoy, Elena Romero, José Noguera, José Pérez, Arnaldo Verdeza, Wilmer Velilla, Alberto Palacio, Andrés Aldana, Hermes Ramírez, Jhonnys Bustillo, Franklin Consuegra, Miguel Balaguera y Arnold Martínez, por su apoyo.

A Colciencias y al departamento Norte de Santander, por su programa Formación de Capital Humano de Alto Nivel.

Resumen

En este proyecto se evaluó un sistema de refrigeración por adsorción química de manera experimental, controlando las condiciones de operación durante las etapas de adsorción y desorción, empleando el par adsorbente compuesto (grafito expandido, carbón activado y cloruro de litio) - adsorbato (amoníaco en solución con una concentración del 25 % v/v). Inicialmente se evaluó un material adsorbente compuesto por la mezcla de carbón activado, grafito expandido y cloruro de litio, analizando la relación entre los componentes de mezcla, el tamaño de partícula de los componentes y la presión de compactación, sobre la porosidad y las conductividades térmicas axial y radial del material compuesto. La conductividad térmica axial y la conductividad térmica radial se midieron mediante el estándar ASTM C177-13 utilizando el método de placa caliente y alambre caliente respectivamente, los resultados experimentales indican que la mayor porosidad alcanza 0.78 y se produce con una proporción de mezcla de 70 % de masa de carbón activado, 10 % de masa de LiCl y 20 % de masa de grafito expandido, también se encontró que con los niveles utilizados en el diseño experimental, la conductividad térmica axial y radial tienen valores máximos de 51.2 W/m·K y 11.9 W/m·K, respectivamente, luego de observar la región de experimentación y desarrollar una mezcla con los valores obtenidos del diseño experimental se obtuvo que las conductividades térmicas axial y radial alcanzan sus valores más altos de 76.5 W/m·K y 13.8 W/m·K respectivamente, cuando la mezcla es elaborada con una proporción de 30 % de carbón activado, 40 % de grafito expandido y 30 % de cloruro de litio. Adicionalmente, el estudio muestra que los resultados de conductividad no varían significativamente debido a las pruebas de temperatura. Luego de medir las propiedades térmicas del material adsorbente, se midió el grado de avance de la reacción entre el adsorbente y adsorbato propuestos mediante análisis de termogravimetría, donde se obtuvieron los parámetros de la cinética de la reacción teniendo que el grado de avance máximo esta dado por el orden de 0.3. Una vez evaluados los parámetros termo-físicos y cinéticos de la reacción, se desarrolló un modelo dinámico del sistema utilizando el método de diferencias finitas, los resultados de este modelo fueron validados con los resultados del análisis termogravimétrico, teniendo que el avance de la reacción descrito en el modelo se ajusta a los resultados experimentales, con el fin que pueda ser utilizado a futuro para evaluar la distribución de energía térmica en el lecho adsorbente y el desempeño del sistema. A su vez, basados en los resultados del modelo dinámico se desarrolló un diseño de experimentos con el cual se diseñó y construyó un prototipo experimental con parámetros adaptados para su operación con energía disponible *in situ*, que permitiera simular condiciones de operación con fuentes de energía alternativa como calor residual o energía solar. Se desarrolló un protocolo de experimentos y se llevó a cabo la toma de datos en el prototipo buscando evaluar la tecnología bajo diferentes condiciones de operación, para determinar la sensibilidad de los parámetros entre el nuevo

lecho adsorbente compuesto y el adsorbato en la producción del efecto frigorífico.

Asimismo, se presentan los resultados experimentales dados por el funcionamiento del sistema de refrigeración por adsorción química que utiliza el adsorbente compuesto por grafito expandido/carbono activado/cloruro de litio – adsorbato NH_3 en solución con una concentración del 25 % v/v. Igualmente se presentan el protocolo y los resultados experimentales, las características del equipo utilizado durante la campaña, las especificaciones del par de trabajo y la descripción del procedimiento que se utilizó en el proceso. Los resultados se muestran para diferentes comportamientos del sistema, donde la etapa de desorción es impulsada por convección forzada. Las mediciones de las variables térmicas del sistema muestran que los ciclos de adsorción - desorción en la prueba se realizaron con zonas de alta y baja presión claramente definidas. Los efectos de enfriamiento para el material del par estudiado tienen el comportamiento esperado para la mezcla propuesta.

Palabras clave: Adsorción, adsorbente compuesto, calor residual, refrigeración por adsorción, coeficiente de operación (COP).

Contenido

Agradecimientos	IV
Resumen	V
Lista de símbolos	XII
1 Introducción	1
1.1 Marco teórico.	1
1.1.1 Tecnología de refrigeración por sorción sólido gas.	1
1.1.2 Fundamentos de refrigeración por adsorción química.	1
1.1.3 Materiales adsorbentes.	4
1.1.4 Modelos no estacionarios.	6
1.1.5 Prototipos de refrigeración por adsorción.	7
1.2 Estado del arte.	9
1.2.1 Materiales adsorbentes compuestos.	10
1.2.2 Análisis experimentales.	11
1.2.3 Sistemas de refrigeración por adsorción (línea de tiempo).	12
1.3 Planteamiento del problema.	13
1.4 Objetivos de la investigación.	15
1.4.1 Objetivo general.	15
1.4.2 Objetivos específicos.	15
1.5 Estructura del documento.	16
2 Evaluación experimental del material adsorbente compuesto.	17
2.1 Obtención del material adsorbente compuesto.	17
2.1.1 Evaluación experimental de la porosidad, conductividad térmica axial y radial del material adsorbente.	17
2.1.2 Preparación de la muestra.	18
2.1.3 Medición de la conductividad térmica.	20
2.1.4 Porosidad y densidad aparente.	23
3 Modelo no estacionario para el diseño del reactor.	29
3.1 Características físicas y estructurales del reactor.	29

3.2	Modelo no estacionario del reactor.	30
3.2.1	Transferencia de calor en el adsorbente.	31
3.2.2	Algoritmo de cálculo.	35
3.2.3	Obtención de las cinéticas de reacción.	39
4	Diseño y construcción del reactor.	44
4.1	Diseño del reactor.	44
4.1.1	Cinéticas de reacción.	44
4.2	Construcción del reactor.	53
4.2.1	Diseño gráfico y selección de materiales del reactor.	53
5	Evaluación experimental del sistema.	56
5.1	Descripción del prototipo.	56
5.2	Sistema de adquisición de datos.	58
5.3	Condiciones experimentales.	59
5.4	Resultados experimentales.	59
6	Indicadores de desempeño del sistema.	62
6.1	Coeficiente de desempeño (COP).	62
6.2	Potencia específica de refrigeración (SCP)	64
7	Conclusiones y recomendaciones para trabajo futuro.	66
7.1	Conclusiones.	66
7.2	Recomendaciones para trabajo futuro.	68
8	Bibliografía.	69

Lista de Figuras

1-1	Sistema de almacenamiento de energía. a) etapa de desorción. b) etapa de adsorción, adaptado de Li <i>et al.</i> (2014).	3
1-2	Esquema de la preparación de la muestra a) masa de adsorbente, b) hidratación, c) impregnación del adsorbente, d) deshidratación, e) compactación.	5
1-3	Balance de energía en un elemento diferencial del lecho adsorbente, adaptado de Sánchez (2012).	7
1-4	Reactor placa plana, a) reactor, b) lecho adsorbente (Li <i>et al.</i> , 2004).	8
1-5	Reactor tubos concéntricos (Kiplagatn <i>et al.</i> , 2013).	9
2-1	Análisis granulométrico: carbón activado (derecha), grafito (izquierda).	18
2-2	Mezclado de los componentes del bloque adsorbente.	19
2-3	Bloque de material adsorbente compuesto.	20
2-4	Equipos para el análisis de conductividad térmica.	20
2-5	Esquema de prueba de placa caliente.	21
2-6	Esquema de prueba de hilo caliente.	22
2-7	Comportamiento de la conductividad térmica en función de la temperatura.	25
2-8	Regiones experimentales ternarias de la porosidad en las muestras.	26
2-9	Regiones experimentales ternarias de la conductividad térmica axial en las muestras.	27
2-10	Regiones experimentales ternarias de la conductividad térmica radial en las muestras.	28
3-1	Modelo geométrico del reactor.	30
3-2	Detalle del modelo geométrico del reactor.	30
3-3	Dominio del problema de valores iniciales y de frontera.	32
3-4	Análisis de independencia de malla.	37
3-5	Analizador termogravimétrico (TGA).	39
3-6	Grado de avance de la reacción.	43
4-1	Fases de experimentación.	44
4-2	a) Gráfico de normalidad correspondiente al ANOVA inicial, b) diagrama de Pareto con los efectos significativos (cribado).	46

4-3	Gráfico de probabilidad normal para los residuos (supuesto de normalidad). .	47
4-4	Homocedasticidad de: a) residuos vs L, b) residuos vs D_i , c) residuos vs D_o . .	48
4-5	Residuos vs orden de ejecución (supuesto de independencia).	48
4-6	a) Efectos principales para COP_R (DCC), b) diagrama de interacciones para COP_R (DCC).	50
4-7	Gráfico de probabilidad normal para los residuos (supuesto de normalidad). .	51
4-8	Homocedasticidad de residuos Vs D_i (DCC).	51
4-9	Residuos vs orden de ejecución (DCC).	52
4-10	Superficie de respuesta estimada.	52
4-11	Plano de construcción del tubo con aletas.	53
4-12	Plano de construcción de la carcaza.	54
4-13	Elementos construidos del reactor.	54
4-14	Montaje del reactor.	55
5-1	Plataforma experimental.	57
5-2	a) Tubo con aletas, b) carga del adsorbente, c) malla retenedora del adsorbente, d) ensamble del reactor.	57
5-3	Diagrama esquemático experimental y sistema de adquisición de datos. . . .	59
5-4	Diagramas de Clapeyron para cada prueba.	60
5-5	Mediciones experimentales de presión y temperatura del reactor.	61
6-1	Diagrama de variables para la correlación de Nu en serpentines (Corcione M. 2004).	63
6-2	COP y SCP a lo largo del tiempo de la prueba.	65

Lista de Tablas

1-1	Densidad de energía utilizando pares de trabajo de adsorción termoquímica con temperatura de activación de la reacción menor a 100 °C, adaptado de Li <i>et al.</i> (2013).	2
2-1	Rangos de conductividad térmica para cloruro de litio, carbón activado y grafito expandido.	17
2-2	Factores experimentales.	17
2-3	Variables de respuesta.	18
2-4	Resultados de las pruebas de validación del proceso de medición.	22
2-5	Prueba <i>t – student</i> para la conductividad térmica experimental.	23
2-6	Resultados experimentales.	24
2-7	Mezcla ideal, resultados experimentales: propiedades físicas.	28
3-1	Parámetros de la cinética de reacción.	42
4-1	Resultados y factores para el diseño experimental tipo cribado 2 ³	45
4-2	ANOVA inicial para COP _R en un factorial 2 ³	46
4-3	ANOVA mejorado para COP _R en un factorial 2 ³	47
4-4	Matriz de experimentos para el diseño central compuesto	49
4-5	ANOVA inicial para COP _R en un diseño experimental	49
4-6	ANOVA mejorado para COP _R en un diseño experimental CCD	50
5-1	Especificaciones de la plataforma experimental.	58
6-1	Coeficiente de desempeño promedio (\overline{COP}) y potencia específica de refrigeración promedio (\overline{SCP}), obtenidos en las diferentes condiciones experimentales.	64

Lista de símbolos

Símbolos

Símbolo	Término	Unidad SI
ODP	Potencial del agotamiento del ozono	[–]
GWP	Potencial del calentamiento global	[–]
COP	Coeficiente de operación	[–]
SCP	Potencia específica de refrigeración	[W]
GE	Grafito expandido	[–]
CA	Carbón activado	[–]
TPS	Método de placa transitoria	[–]
NH ₃	Amoníaco	[–]
LiCl	Cloruro de litio	[–]
PCHs	Pequeñas centrales hidroeléctricas	[–]
HCFC	Refrigerantes hidrofluorocarbonos	[–]
C(ξ)	Calor volumétrico del adsorbente	[kJ/m ³ K]
P _{eq}	Presión de equilibrio	[kPa]
N _S	Densidad molar aparente	[mol/m ³]
n	Número de moles	[mol]
K _o	Factor pre-exponencial de Arrhenius	[–]
E	Energía de activación	[kJ/mol]
R	Constante de los gases	[kJ/Kmol]
T	Temperatura	[K]
M	Coeficiente de cinética	[kJ/mol]
ΔS	Delta de entropía	[kJ/K]

Símbolo	Término	Unidad SI
ΔH	Delta de entalpía	[kJ]
ΔH_r	Delta de entalpía de reacción	[kJ]
Q	Calor	[kJ]
Q_s	Calor Sensible	[kJ]
Q_L	Calor latente	[kJ]
C_p	Calor específico	[kJ/kg · K]
N_o	Malla	[—]
A	Sección transversal	[m ²]
r	Radio	[m]
\dot{Q}	Flujo de calor	[kW]
m	Masa	[kg]
f	Fracción de masa	[kg]
\bar{v}_s	Volumen molar	[m ³ /mol]
MW_s	Masa molar	[kg/mol]
CCD	Diseño Experimental de tipo central compuesto	[—]
K_a	Conductividad térmica axial	[W/m · K]
K_r	Conductividad térmica radial	[W/m · K]

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI
ξ	Grado de avance local de la reacción	[J/m ³ K]
λ	Conductividad térmica	[kW/m · K]
ρ	Densidad	[kg/m ³]
ϕ	Porosidad	[—]

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
---------	---------	-----------	------------

Subíndices

Subíndice	Término
Ads	Adsorción
Des	Desorción
eq	Equilibrio
Evap	Evaporador
Cond	Condensador
in	Entrada
out	Salida
Sal	Sal reactiva
Ref	Refrigerante
Flu	Fluido
Tub	Tubería
Ale	Aletas
Blo	Bloque
a	Axial
r	Radial
Amb	Ambiente
g	Grafito
c	Carbón

Superíndices

Superíndice	Término
k	Factores experimentales

1 Introducción.

1.1. Marco teórico.

1.1.1. Tecnología de refrigeración por sorción sólido gas.

La refrigeración por sorción de sólido gas se puede dividir en refrigeración por adsorción física y refrigeración por adsorción química que están determinadas por la fuerza de restricción durante la fase de desorción (Srivastava & Eames, 1998). La refrigeración por adsorción física ocurre en la superficie del material adsorbente sin modificar la estructura del mismo, mientras que en la refrigeración por adsorción química se producen cambios en la estructura del material y el proceso es mono variante.

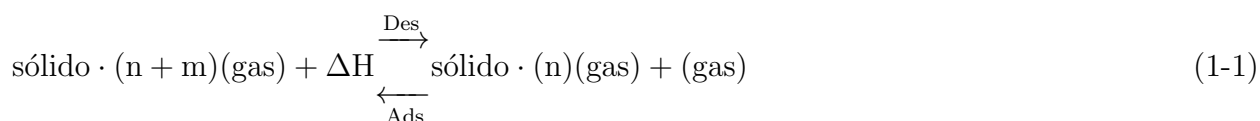
En los procesos de sorción física la unión entre los compuestos esta dada por fuerzas de Van der Waals, su energía de activación en la reacción de adsorción esta alrededor de los 80 kJ/mol, este tipo de unión se puede establecer entre cualquier adsorbente adsorbato y la fase de desorción es multimolecular, mientras que en la adsorción química se generan fuerzas de valencia que crean enlaces débiles, requiriendo una energía de activación del orden de los 800 kJ/mol generados por un adsorbente adsorbato específico, generando una desorción unimolecular.

1.1.2. Fundamentos de refrigeración por adsorción química.

Para el desarrollo de los sistemas de refrigeración por sorción sólido gas se han estudiado y adaptado dos estrategias de operación buscando mejorar el rendimiento del sistema. En la primera estrategia se plantea mejorar las tasas de masa recuperada durante la fase de adsorción utilizando diferentes lechos de sorción con nuevos materiales adsorbentes compuestos. En la segunda estrategia se busca mejorar el rendimiento del trabajo, reduciendo el consumo de calor durante la fase de desorción utilizando recuperadores de calor entre diferentes lechos de sorción, también se utilizan materiales adsorbentes que requieren menos energía para la activación de la reacción durante esta fase.

Para disminuir el consumo de energía durante la fase de desorción se utiliza el proceso

de quimisorción, que es específico y se produce entre cierto gas y cierto adsorbente sólido correspondiente. El espesor de la fase adsorbida es unimolecular porque solo una capa de adsorbato reacciona con las moléculas de la superficie (Hassan & Mohamad, 2012). Es un proceso en el cual una sustancia ya sea gas, líquido o sólido, se adhiere sobre la superficie de un sólido en un fenómeno de acumulación de partículas sobre una superficie, la sustancia que adsorbe es el adsorbato y la sustancia sobre el cual lo hace es el adsorbente, este proceso es reversible y se describe con la ecuación 1-1 (Li *et al.*, 2013).



En los términos de esta ecuación m y n son los coeficientes de la reacción entre el adsorbato y el adsorbente. La tabla 1-1 muestra valores típicos de m, n y ΔH para diferentes pares en adsorción química.

Tabla 1-1: Densidad de energía utilizando pares de trabajo de adsorción termoquímica con temperatura de activación de la reacción menor a 100 °C, adaptado de Li *et al.* (2013).

Sal reactiva	Entalpía de reacción ΔH [J/mol]	Entropía de reacción ΔS [J/mol K]	Coeficiente de reacción m	Coeficiente de reacción n	Masa molar [g/mol]	Temperatura de equilibrio @ 30 °C
NH ₄ Cl 3/0	29.4	207.9	3.0	0.0	53.40	48.0
PbCl ₂ 8/3.25	34.3	223.6	4.7	3.2	278.0	47.0
NaBr 5.25/0	35.3	225.2	5.2	0.0	102.9	51.0
BaCl ₂ 8/0	38.2	232.4	8.0	0.0	208.2	56.0
LiCl 4/3	36.8	224.6	1.0	3.0	42.30	67.0
CaCl ₂ 8/4	41.0	230.1	4.0	4.0	110.8	87.0
NaI 4.5/0	39.3	224.5	4.5	0.0	149.9	90.0
BaBr ₂ 8/4	41.8	229.8	4.0	4.0	297.1	95.0
SrCl ₂ 8/1	41.4	228.6	7.0	1.0	158.4	96.0
CaCl ₂ 4/2	42.2	229.7	2.0	2.0	110.8	99.0

Ciclos de refrigeración por adsorción química.

Los sistemas de refrigeración por adsorción química se desarrollan mediante un ciclo intermitente que tiene dos fases, en la fase inicial se presenta la desorción y en la segunda fase la adsorción. Los ciclos de refrigeración por adsorción química dependen de cuatro estados a diferentes temperaturas y presiones, estos ciclos requieren una fuente de calor que

suministre la energía para producir el fenómeno de desorción.

El reactor es el elemento del sistema donde se realizan las fases de adsorción y desorción. En la fase de desorción este fenómeno necesita la adición de calor para producir la liberación del adsorbato (refrigerante), en esta fase el condensador retira el calor suministrado al refrigerante para ser alojado en el evaporador. En la fase de adsorción se retira el calor producido por la reacción exotérmica en el reactor producto de la adhesión entre el adsorbente y el adsorbato, que retira calor del evaporador produciendo el efecto de refrigeración.

Descripción y principio de operación del sistema de almacenamiento de energía térmica por adsorción.

En la figura 1-1, se muestra un esquema del sistema de almacenamiento de energía térmica por adsorción. Durante la etapa de carga o desorción, agua caliente (70 °C) es utilizada para regenerar el adsorbente en el lecho de adsorción. El vapor de adsorbato (refrigerante) es separado del lecho de desorción y condensando a temperatura ambiente (30 °C) en los serpentines del condensador. El refrigerante líquido fluye hacia el evaporador donde es almacenado. Finalmente, la presión del lecho, el condensador y el evaporador alcanzan la presión de saturación del refrigerante a temperatura ambiente. Luego que el proceso de carga finaliza, todas las válvulas del sistema se cierran para continuar con el proceso de adsorción (Li *et al.*, 2014).

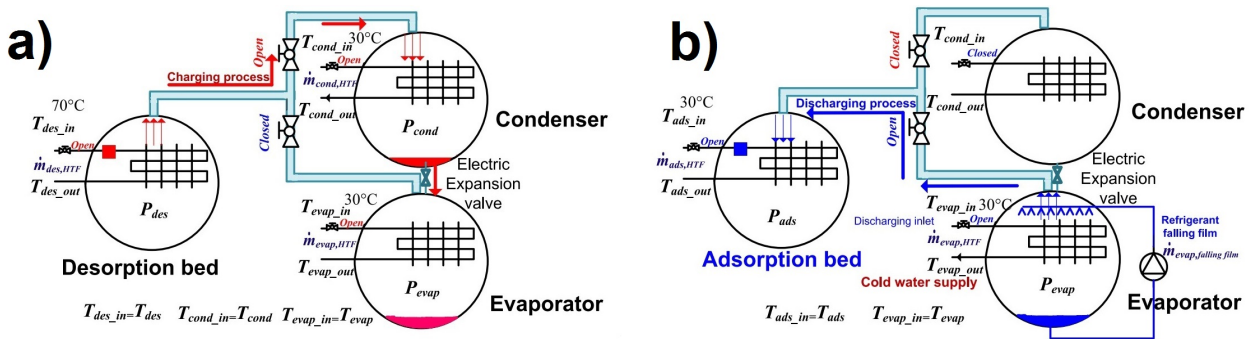


Figura 1-1: Sistema de almacenamiento de energía. a) etapa de desorción. b) etapa de adsorción, adaptado de Li *et al.* (2014).

Posteriormente, el lecho de adsorción (mismo lecho de desorción), se enfría a temperatura ambiente (temperatura del proceso de pre-descarga 30 °C). Su presión disminuye significativamente por debajo de la presión de saturación del refrigerante a temperatura ambiente. A medida que el proceso de descarga inicia, la válvula entre el lecho de adsorción y la cámara del evaporador se abre, generando un delta de presión que permite al adsorbato

fluir del evaporador al lecho, dando lugar a la reacción de adsorción. La presión reducida en la cámara del evaporador hace que la temperatura del refrigerante en el fondo de ésta se reduzca, la cual absorbe calor a través del serpentín del evaporador y se produce un efecto de enfriamiento del fluido de trabajo del chiller (*i.e.* agua fría), de manera que se obtiene el efecto frigorífico para suplir la carga térmica de los espacios refrigerados (Li *et al.*, 2014).

1.1.3. Materiales adsorbentes.

Los materiales adsorbentes son la fase sólida del sistema de refrigeración por adsorción donde se presentan por lo general sitios preferenciales a los cuales se une una sustancia gaseosa, que tiene la capacidad de retener en su superficie un componente líquido o gaseoso y se caracteriza por su gran superficie específica (Timmermann, 2006). Estos materiales adsorbentes se clasifican según el proceso de adsorción, sea física o química.

Adsorbentes físicos.

Los materiales adsorbentes físicos son materiales porosos con gran área superficial, estos materiales adsorben el adsorbato por fuerzas unimoleculares de Van der Waals, estos adsorbentes conservan sus propiedades originales si se elimina el adsorbato con cloro durante el proceso de desorción lo que permite que se utilicen en aplicaciones prácticas, la mayoría de estos materiales suelen sufrir una cinética de adsorción lenta, lo que limita el caudal de adsorbato en el ciclo, la mayoría de estos materiales son carbonos porosos, estructuras metálicas orgánicas, silicatos y zeolitas (Aristov, 2013).

Adsorbentes químicos.

Los materiales adsorbentes químicos adsorben el adsorbato mediante fuerzas de valencia, creando enlaces débiles unimoleculares donde una capa de adsorbato reacciona con las moléculas del adsorbente superficialmente, los caudales de adsorción en los materiales de adsorción química son mayores en comparación con los de adsorción física, aunque su estabilidad es menor, ya que los pares de moléculas nunca mantienen su estado original limitando sus aplicaciones prácticas. Estos adsorbentes sufren aglomeración principalmente en ciclos a baja presión afectando la transferencia de calor y masa. Los materiales adsorbentes químicos son principalmente cloruros metálicos, hidruros metálicos y óxidos metálicos.

Adsorbentes compuestos.

Para mejorar las características y propiedades de los adsorbentes se diseñan materiales compuestos que mejoren la conductividad térmica, Wang *et al.* (2011) evaluaron las propiedades termofísicas del carbón activado (AC) compuesto con una matriz de grafito

expandido (ENGeTSA), y los resultados mostraron que la conductividad térmica efectiva más alta fue de $34.2 \text{ W/m}\cdot\text{K}$, lo que muestra como resultado una conductividad térmica 150 veces mayor que la del carbón activado granular ordinario.

De acuerdo con el procedimiento experimental propuesto por Oliveira *et al.* (2007), para obtener un material compuesto, se deben mezclar los materiales con porcentajes de masa de agua 1:1 respecto a la masa de la sal anhidra, posteriormente la muestra debe calentarse a 110°C durante 22 horas para retirar el agua libre y permitir la impregnación de los materiales, luego el compuesto se comprime a una presión de 10 MPa dentro de un molde durante aproximadamente 30 segundos para generar un bloque consolidado como se muestra en la figura 1-2.

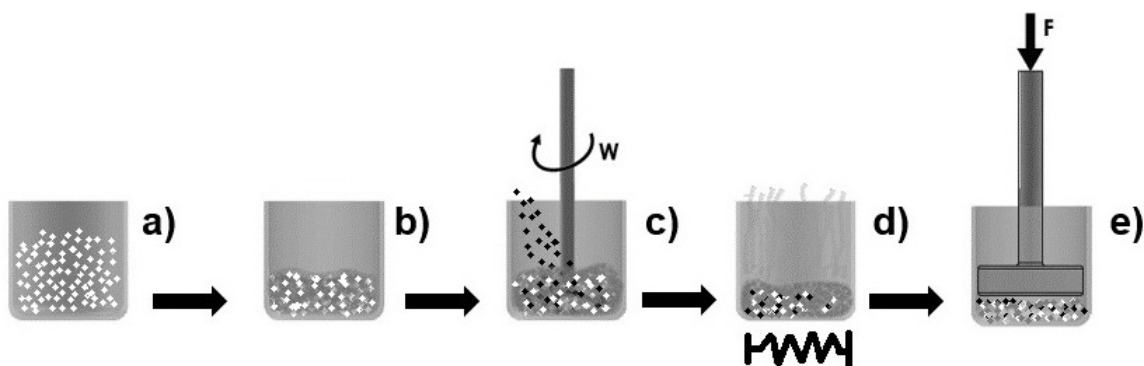


Figura 1-2: Esquema de la preparación de la muestra a) masa de adsorbente, b) hidratación, c) impregnación del adsorbente, d) deshidratación, e) compactación.

Propiedades termo-físicas de los materiales adsorbentes.

Los materiales adsorbentes analizados generalmente son bloques compuestos de materiales que mejoran las propiedades físicas, como la porosidad y la conductividad térmica en el lecho adsorbente. Debido a su conductividad térmica, el grafito en matrices porosas puede ser utilizado como conductor de calor en los reactores de lecho fijo para sistemas de refrigeración por adsorción química, ya que sus propiedades termo-físicas son más favorables que las de las espumas metálicas fabricadas de aluminio, cobre o níquel (Han *et al.*, 1998). Buscando mejorar las características físicas de los materiales adsorbentes, se han estudiado alternativas como las propuestas por Zheng *et al.* (2014), donde se analizó la influencia de los bloques compuestos de grafito expandido, los autores evaluaron mediante porosimetría el área superficial y la porosidad del material compuesto, y compararon los resultados con bloques de gel de sílice. Se propuso la impregnación de dichos materiales con grafito expandido, en proporciones de masa que no superen el 23 %. Oliveira *et al.* (2009), estudiaron un prototipo

a escala de laboratorio con un compuesto adsorbente (NaBr-grafito expandido), obteniendo 219 kJ/kg de refrigeración a 5 °C y 510 kJ/kg de refrigeración a 15 °C con una fuente de calor a 65 °C y temperatura de condensación de 30 °C. Con las mismas condiciones de fuente de calor y evaporador, el sistema consiguió una potencia de refrigeración entre 75 y 79 kW/m³, con un COP que va desde 0.43 a 0.46 cuando la temperatura de enfriamiento se encontraba a 15 °C. Kiplagat *et al.* (2010), incrementó la capacidad de enfriamiento por unidad de masa en un 20 % impregnando el grafito expandido con cloruro de litio.

1.1.4. Modelos no estacionarios.

Los modelos de sistemas que describen numéricamente los fenómenos presentes en la refrigeración por adsorción son de gran ayuda para estimar los parámetros de operación de dichos sistemas, Huang *et al.* (2004) presentan un modelo no estacionario donde describe las cinéticas y los parámetros de operación de un sistema de refrigeración por adsorción que usa como par adsorbente cloruro de estroncio-amoniaco, asumiendo condiciones de frontera adiabáticas. Demir *et al.* (2009), estudiaron un estudio con el par gel de sílice-agua, evaluando la influencia de la porosidad en la distribución de calor en el lecho adsorbente, teniendo también como condiciones de frontera estado adiabático.

Dinámica de transferencia de calor en el lecho adsorbente.

Los sistemas de refrigeración que usan como fuente calor residual basan su funcionamiento en el proceso termo-físico que se da dentro del reactor, cuyos componentes utilizan la transferencia de calor para generar los procesos de adsorción y desorción respectivamente, por ello el diseño del reactor se convierte en factor fundamental del éxito del sistema, a continuación se representa el modelo que describe la dinámica de transferencia de calor en el lecho (ecuación 1-2).

$$C(\xi) \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_r \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{\lambda_r}{r} \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \lambda_z \frac{\partial^2 T}{\partial Z^2} + n_2 N_s \Delta H_r \frac{\partial \xi}{\partial t} \quad (1-2)$$

En esta ecuación, los tres primeros términos describen la conducción de calor en el lecho, el cuarto término describe la generación de energía térmica que se produce durante el proceso de adsorción o desorción del refrigerante, el parámetro $C(\xi)$ representa el calor volumétrico del adsorbente que es una función del grado de avance del sitio de reacción.

Debido a la naturaleza de las cargas generadas por la presión a la que se ve sometido el reactor, este se diseñó con una geometría cilíndrica y materiales que soporten estas cargas. Para describir la dinámica de transferencia de calor en el reactor, se desarrolló una ecuación

diferencial parcial en coordenadas cilíndricas. La figura 1-3, muestra un esquema para el balance de energía en un elemento diferencial del lecho adsorbente. para analizar los procesos de adsorción y desorción dados por la ecuación 1-2 (Huang *et al.*, 2004).

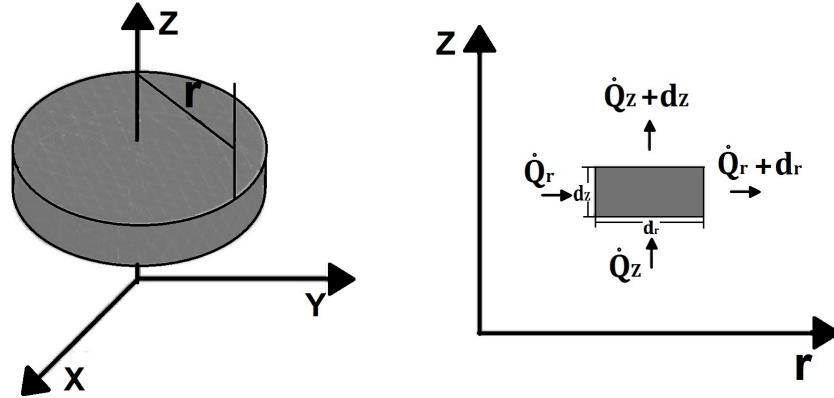


Figura 1-3: Balance de energía en un elemento diferencial del lecho adsorbente, adaptado de Sánchez (2012).

1.1.5. Prototipos de refrigeración por adsorción.

Por ser una máquina térmica, los sistemas de refrigeración por adsorción se diseñan basados en el principio de intercambiadores de calor, debido a que sus componentes principales (reactor, condensador y evaporador), durante los ciclos de desorción y adsorción están intercambiando calor con un medio o un fluido de trabajo, basados en estas teorías de diseño se establecen los elementos que componen el sistema.

El diseño de los reactores de lecho adsorbente presenta grandes retos para garantizar la transferencia de calor y masa, ya que análisis experimentales y teóricos han demostrado la influencia de estos mecanismos en el rendimiento de los sistemas de refrigeración por adsorción. Dado que la conductividad térmica de los materiales adsorbentes es baja, el calor suministrado al sistema se transporta de manera lenta a través del lecho adsorbente alargando los ciclos de adsorción y desorción (Chahbani *et al.*, 2004).

Generalmente en sistemas de adsorción se utilizan dos tipos de reactor para intercambiar calor entre el medio o fluido de trabajo con el lecho adsorbente. Como se muestra en la figura 1-4, el primer tipo de reactor está diseñado con una placa que permite contar con un área superficial de intercambio de calor con la radiación solar, cuenta con aletas longitudinales internas para aumentar la conductividad térmica del medio al lecho adsorbente, teniendo

en cuenta que cuando la conductividad térmica axial de los materiales adsorbentes es alta, estos son más eficientes en este aspecto, pero por sus características geométricas no permiten soportar grandes presiones que comprometen estructuralmente el sistema, lo que lo hace ideal para dispositivos donde las presiones de operación sean bajas.

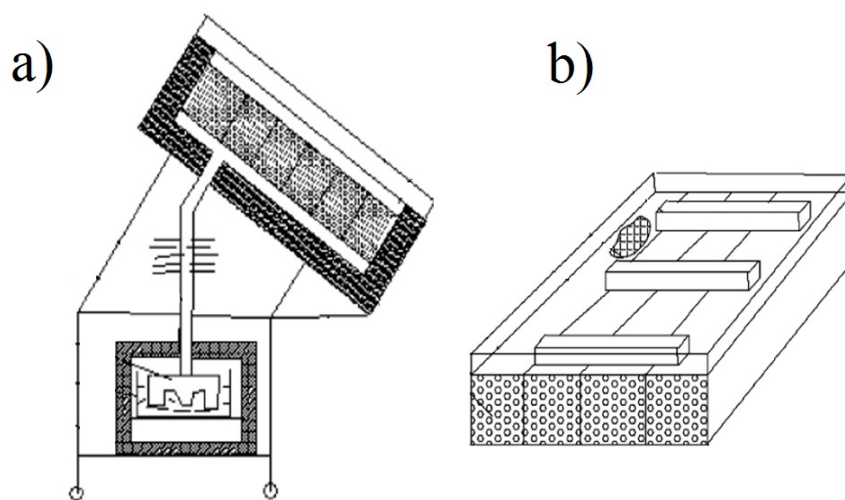


Figura 1-4: Reactor placa plana, a) reactor, b) lecho adsorbente (Li *et al.*, 2004).

El segundo tipo de reactor, como se muestra en la figura 1-5, son reactores de tubo y coraza, como el presentado por Kiplagatn *et al.* (2013), que cuenta con 19 tubos concéntricos con aletas anulares y una carcasa capaz de soportar hasta 6 MPa de presión al interior del reactor. Este tipo de reactores se diseñan de tal manera que las cargas mecánicas y térmicas, a las que se ve sometida la estructura del sistema, no comprometan su integridad, por esta razón se utilizan generalmente intercambiadores de calor de tubos concéntricos que garanticen el intercambio de calor adecuado entre el medio o fluido de trabajo y el lecho adsorbente. A este tipo de reactores se les adicionan aletas anulares en sus tubos concéntricos, para mejorar la transferencia de calor al lecho adsorbente, ya que este por su naturaleza anisotrópica tiene una conductividad térmica axial diez veces mayor que su conductividad térmica radial.

Reactores de adsorción.

El reactor en los sistemas de refrigeración por adsorción se diseña como un intercambiador de calor, debido a que el fluido de trabajo ya sea caliente o frío, intercambia calor con un lecho adsorbente, el intercambio de calor ocurre durante las fases de adsorción-desorción del refrigerante y las condiciones de trabajo de los flujos externo e interno son recurrentes en los intercambiadores de calor convencionales.

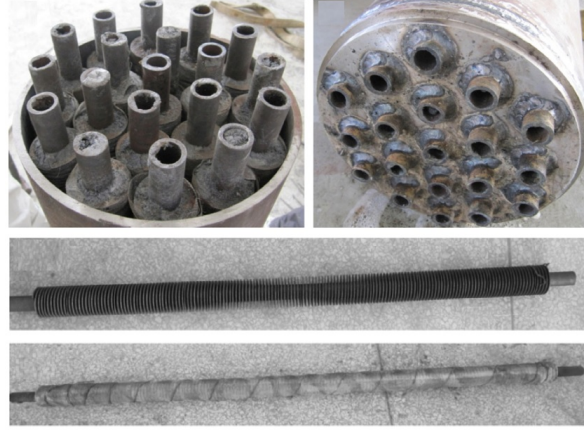


Figura 1-5: Reactor tubos concéntricos (Kiplagatn *et al.*, 2013).

Para estimar el desempeño de este intercambiador de calor, se debe determinar el flujo de calor que se le proporciona al sistema, la transferencia de calor ocurre entre el fluido de trabajo y la pared interna del tubo concéntrico mediante la siguiente ecuación de flujo de calor:

$$\frac{\delta Q}{dA} = h(T_p - T_f) \quad (1-3)$$

Donde h es el coeficiente de transferencia de calor por convección y está dado por:

$$h = -\frac{\lambda_f \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{pared}}{(T_p - T_f)} \quad (1-4)$$

$\frac{\partial T}{\partial r}$ es el gradiente de temperatura en la pared, λ_f es la conductividad térmica del fluido y T_p , T_f son las temperaturas de la pared y el fluido térmico respectivamente. Este coeficiente de transferencia de calor por convección está relacionado con el número de Nusselt. La transferencia de calor en la superficie de un intercambiador de calor se determina basándose en el número de Nusselt, el número de Stanton o el factor de Colburn en referencia al número de Reynolds, o el número de Graetz.

1.2. Estado del arte.

En la actualidad los sistemas de refrigeración por adsorción han tenido gran desarrollo tanto con pares adsorbente-adsorbato físicos como químicos, en este caso los sistemas por adsorción química que usan sales anhidras como adsorbente presentan gran oportunidad de

estudio, ya que aún no se analiza el comportamiento de los sistemas experimentales que usan como par adsorbente compuesto por grafito expandido, carbón, activado, cloruro de litio y el adsorbato amoníaco. Los desarrollos más representativos de esta tecnología a lo largo del tiempo se retoman al año 1990 con el desarrollo de un sistema de refrigeración por adsorción física. Medini *et al.* (1991), utilizaron como par carbón activado – metanol con un colector solar de 0.8 m², obteniendo un COP de 0.4. Por su parte Critoph (1994), operó un sistema carbón activado – metanol con un área de colector solar de 1.4 m² obteniendo un COP de 0.33. Sumathy & Zhongfu (1999), continuaron con el desarrollo de sistemas por adsorción física utilizando como par carbón activado-metanol con un área de colector solar de 0.92 m² obteniendo un COP solar que variaba entre 0.10 y 0.12.

Gracias a estos desarrollos en el nuevo siglo se inició con la implementación de sistemas funcionales como el desarrollado por Delorme & Six (2005), que desarrollaron el primer proyecto funcional en el hospital universitario de Friburgo gracias al proyecto CLIMASOL, implementando un sistema carbón activado-metanol cuya área de colector fue de 230 m², con un COP de 0.6 y una potencia de refrigeración de 76 kW, también se desarrolló un sistema para la empresa cosméticos Sarantis S.A., en Grecia, con un colector de 2700 m² con un COP de 0.6 y una potencia de refrigeración de 350 kW, estos sistemas se utilizan para enfriamiento en verano y en invierno son usados como suministro de agua caliente. Dentro de los trabajos desarrollados en adsorción química se encontró que, Kiplagat *et al.* (2010), probaron un sistema de laboratorio utilizando como par cloruro de litio – grafito expandido amoníaco en condiciones controladas para evaluar el rendimiento, obteniendo un COP de 0.47 y una potencia de refrigeración de 117 kW. Kiplagat *et al.* (2013), desarrollaron un análisis experimental de un sistema de refrigeración por adsorción química utilizando como par bromuro de litio-amoníaco, este sistema se probó en condiciones con fuente de calor controlada obteniendo como resultado un COP del orden de 0.28 a 0.48 y una potencia de refrigeración que iba desde 1.27 a 3.16 kW.

1.2.1. Materiales adsorbentes compuestos.

Debido a su conductividad térmica, el grafito en matrices porosas puede ser utilizado como conductor de calor en los reactores de lecho fijo para sistemas de refrigeración por adsorción química, debido a que sus propiedades termo-físicas son más favorables que las de las espumas metálicas fabricadas de aluminio, cobre o níquel (Han *et al.*, 1998). Buscando mejorar las características físicas de los materiales adsorbentes, se han estudiado alternativas como las propuestas por Zheng *et al.* (2014), donde se analizó la influencia de los bloques compuestos de grafito expandido. Los autores evaluaron mediante porosimetría el área superficial y la porosidad del material compuesto, y compararon los resultados con bloques de gel de sílice. Se

propuso la impregnación de dichos materiales con grafito expandido, en proporciones de masa que no superen el 23 %. Kiplagat *et al.* (2010), incrementó la capacidad de enfriamiento por unidad de masa en un 20 % impregnando el grafito expandido con cloruro de litio. Oliveira *et al.* (2009), estudió un prototipo a escala de laboratorio con un compuesto adsorbente (NaBr-Grafito expandido), obteniendo 219 kJ/kg, de refrigeración a 5 °C y 510 kJ/kg de refrigeración a 15 °C con una fuente de calor a 65 °C y temperatura de condensación de 30 °C. Con las mismas condiciones de fuente de calor y evaporador el sistema consiguió una potencia de refrigeración entre 75 y 79 kW/m³, con un COP que va desde 0.43 a 0.46 cuando la temperatura de enfriamiento se encontraba a 15 °C. Estos resultados indican que el grafito expandido es un buen complemento para aumentar la conductividad térmica y la porosidad de los materiales adsorbentes. Sin embargo, este material presenta elevados costos energéticos de producción. Es por ello que es necesario desarrollar materiales con mejor porosidad y conductividad térmica a menor costo, por esta razón se plantea analizar el carbón activado como material alternativo al GE (Mitra *et al.*, 2018). Jiang *et al.* (2014) desarrollaron un material compuesto cuya conductividad térmica fue 22 veces mayor que la del bloque de grafito expandido natural y 400 veces mayor que el bloque de CaCl₂ puro. Yu *et al.* (2015) analizaron un material compuesto con una matriz porosa de carbón activando donde analizaron el área superficial y el tamaño de poros con un analizador de adsorción de gas ASAP-2020 de Micromeritics obteniendo como resultado un volumen total del poro de 0.767 cm³/g. Demir *et al.* (2009) estudiaron el efecto que producen tres valores diferentes de porosidad (0.1, 0.2, 0.3), en un bloque de gel de sílice, sobre la distribución de temperatura y la concentración de adsorbato, donde se observó que el periodo de adsorción aumenta cuando el valor de la porosidad es mayor, afectando las distribuciones de presión y la tasa de adsorción al inicio del proceso durante un tiempo considerablemente corto. Fayazmanesh *et al.* (2017) usando el método de placa transitoria (TPS) determinaron la conductividad térmica de un material adsorbente compuesto mejorado con gel de sílice y hojuelas de grafito natural, teniendo en cuenta los tamaños y la dirección de las hojuelas. Para ello se midió la conductividad axial y radial del material, obteniendo un incremento de la conductividad térmica efectiva que está en el orden de 0.13 a 0.57 W/m·K.

1.2.2. Análisis experimentales.

En el campo de investigación de almacenamiento de energía térmica, los procesos de quimisorción se han convertido en un punto focal gracias al calor almacenado en las conexiones del adsorbente (sólido) y el adsorbato (líquido o gas) (Yu *et al.*, 2015). La eficiencia de la quimisorción depende principalmente de la capacidad de adsorción del adsorbente, la cinética de la reacción, la masa y la transferencia de calor en el lecho (Li *et al.*, 2016). Debido a la baja conductividad térmica presentada en los materiales adsorbentes,

Fayazmanesh *et al.* (2017) desarrollaron una mezcla de compuestos en bloques de grafito expandido, carbón activado y material adsorbente para mejorar esta propiedad térmica, aumentando considerablemente el flujo de calor en un medio poroso. Kiplagat *et al.* (2010) analizó un sistema de refrigeración por sorción química utilizando un compuesto de material de bloque por grafito expandido impregnado con cloruro de litio como material adsorbente y amoníaco con una concentración del 100 %, alcanzando una potencia de refrigeración específica igual a 117 W para un kilogramo de material adsorbente. Bao *et al.* (2012) analizaron un sistema de refrigeración por quimisorción en el que se usó un material adsorbente de cloruro de magnesio, cloruro de amoníaco y amoníaco como un adsorbato con una concentración del 100 %, dando una potencia de refrigeración específica de 87 a 125 W para el kilogramo de material adsorbente respectivamente. Kiplagat *et al.* (2013) estudiaron un acondicionador de aire termoquímico con un bloque de material hecho de NaBr y grafito expandido y amoníaco como refrigerante, logrando un potencial de refrigeración específico entre 1.27 y 3.16 kW. Wang *et al.* (2002) desarrollaron un ciclo combinado que consta de un calentador, un baño de agua, un lecho adsorbente hecho de carbón activado – metanol y un depósito de hielo, el sistema fue alimentado con fluido de trabajo suministrado por un calentador de agua eléctrico, lo que resultó en un COP del sistema igual a 0.591 y un COP de ciclo igual a 0.41. Wu *et al.* (2018) desarrollaron un sistema de refrigeración por absorción química que utiliza cloruro de estroncio, amoníaco y un par de trabajo de grafito expandido, los resultados proporcionados por la experimentación muestran una capacidad de enfriamiento del prototipo entre 5 °C y -15 °C, con una fuente de calor de bajo grado, logrando una COP entre 0.13 y 0.22.

1.2.3. Sistemas de refrigeración por adsorción (línea de tiempo).

adaptado de Critoph (2012), Cabeza *et al.*, (2017).

- 1823

- Refrigeración por sorción**

- Michael Faraday, usó la adsorción de grandes cantidades de amoníaco en cloruro de plata como la base de un compresor térmico para obtener y estudiar el amoníaco líquido.

- 1920

- Primeras patentes**

- Dunsford, desarrolló reactores de sorción de amoníaco que usan nitrato de amonio como adsorbente.

- 1977

- Enfriamiento con energía solar**

Meunier's, publica su primer trabajo de refrigeración por adsorción usando como fuente de calor energía solar térmica.

- 1988

- Aumenta el interés**

- En la conferencia British Gas, en Londres se publicaron 4 trabajos en adsorción, mientras que en Perpignan se publicaron 45.

- 1990-1999

- Adsorción física**

- El uso del par adsorbente carbón activado – adsorbato metanol en sistemas de refrigeración que usan como fuente de calor la energía solar térmica muestra el potencial de esta tecnología para su desarrollo comercial.

- 2005

- Desarrollos industriales adsorción física**

- Gracias a los estudios realizados en éste nuevo siglo, se tienen proyectos como la implementación de un sistema carbón activado – metanol en el hospital universitario de Friburgo, obteniendo un coeficiente de operación (COP) de 0.6.

- 2010-Actualidad

- Adsorción Química**

- Gracias a la energía de activación de los pares adsorbente – adsorbato la refrigeración por adsorción química utilizando sales higroscópicas está entre 65 y 80 °C y es menor que la utilizada en la adsorción física.

1.3. Planteamiento del problema.

En la actualidad los sistemas de refrigeración son utilizados en múltiples procesos que van desde la conservación de alimentos, hasta acondicionamiento de espacios, (Cabeza *et al.*, 2017). Muchos de esos sistemas de refrigeración operan bajo ciclos de compresión de vapor que usan como fuente de energía principal la electricidad, aunque esta tecnología ha tenido grandes desarrollos en los últimos tiempos, aún presenta problemas de tipo ambiental relacionados con el uso de refrigerantes que producen daño a la capa de ozono, además de ser el mayor consumidor energético en aplicaciones domésticas (Huang *et al.*, 2004, Sarbu & Sebarchievici, 2015). Es por esta razón que en los últimos 40 años se han retomado estudios de sistemas que promuevan efecto frigorífico y sean más amigables con el ambiente, como los sistemas de refrigeración por sorción (Meunier 1993, Hassan & Mohamad, 2012). Los sistemas de refrigeración por adsorción son considerados como una

alternativa prometedora gracias a su potencial para la conservación de energía. En las últimas décadas a causa del aumento del consumo energético, se hace necesario implementar el uso y aprovechamiento de las fuentes energéticas renovables, buscando el aprovechamiento de sistemas no convencionales como los impulsados por energía solar térmica, que tiene la capacidad de generar efecto frigorífico mediante la transformación de la radiación solar como el ciclo termo-físico presente en la adsorción que se plantea en esta propuesta, para desarrollar un prototipo con el cual se pueda disminuir el consumo de combustibles fósiles utilizados en la generación de energía para conservar cadenas de frío en las zonas no interconectadas o disminuir el consumo energético en zonas conectadas. Dentro de los aspectos más importantes de la planeación minero energética en Colombia 2007-2025 se encuentra la disponibilidad de energía en todo el territorio nacional, donde se plantea el uso de energías alternativas y la interconexión para satisfacer las comunidades que no se encuentran dentro del sistema, ya que estas usan como principal fuente de generación sistemas que consumen combustibles fósiles para satisfacer sus necesidades (Consortio Bariloche BRP, 2007). Para ello se enfocan las líneas de acción en la planificación y uso racional de energía, orientándose básicamente a la promoción de fuentes no convencionales (UPME, 2010), con la implementación de planes de acción y promoción del uso eficiente, disminución del consumo mediante la identificación y actualización de causas potenciales, con los cuales se puedan fijar metas para el ahorro energético con la inserción de fuentes y tecnologías no convencionales en la canasta energética del país (Tautiva & Cadena, 2008).

En Colombia, las regiones no interconectadas corresponden al 66 % del territorio nacional y abarca 16 departamentos, actualmente se encuentran instalados 118 MW de capacidad de generación, de los cuales entre el 8 % y el 10 % son generados con fuentes no convencionales de energía, el 92 % (108.5 MW) corresponde a generación con plantas Diésel, y tan solo el 8 % restante corresponde a generación con pequeñas centrales hidroeléctricas (PCH's), sistemas fotovoltaicos y generación con biomasa (Pérez, 2009). Se hace necesario la búsqueda e implementación de fuentes no convencionales que satisfagan la demanda energética en zonas no interconectadas que utilizan combustibles fósiles para suplir esta insuficiencia e igualmente disminuir la contaminación generada por los gases de combustión.

Teniendo en cuenta las acciones energéticas proyectadas para el país en el 2020, que buscan mejorar las condiciones de vida de la población no interconectada a la red, donde se evidencia la necesidad de sistemas de refrigeración que garanticen la preservación de vacunas, cadenas de frío de conservación de alimentos y generación de valor en productos agroindustriales, se plantea el estudio en sistemas de refrigeración que usan como fuente energía renovable. Esto coincide con una necesidad mundial de obtención de refrigeración con fuentes alternativas a la utilización de electricidad, lo que se hace relevante realizar

estudios de condiciones y materiales con los que la tecnología de adsorción pueda ser utilizada como solución en la producción de efecto frigorífico.

Por otra parte, como se observa en el estado del arte, los estudios desarrollados en los sistemas de refrigeración por adsorción química que usan como material adsorbente compuesto se enfocan en la impregnación del material con porcentajes fijos de sus componentes, sin considerar el diseño de la mezcla y los tamaños de partículas del adsorbente compuesto. El objetivo de este estudio es analizar el efecto de estos factores en un material adsorbente compuesto por carbón activado (AC), grafito expandido (GE) y cloruro de litio (LiCl), para determinar las proporciones de la mezcla que favorecen la conductividad y la porosidad del material compuesto teniendo en cuenta los factores involucrados en la preparación del bloque adsorbente (tamaño de partícula y presión de compactación).

De esta manera, con el fin de profundizar en el estudio de la viabilidad de la tecnología de refrigeración por adsorción química, en el desarrollo de esta investigación se busca usar un par adsorbente compuesto (grafito expandido, carbón, activado, cloruro de litio)-adsorbato (mezcla $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ al 25 % v/v), con el fin de evaluar el potencial de enfriamiento de un prototipo experimental de refrigeración por adsorción química.

1.4. Objetivos de la investigación.

1.4.1. Objetivo general.

Evaluar un sistema de refrigeración por adsorción química usando el par adsorbente (GE/CA/LiCl) - adsorbato (mezcla $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ al 25 % v/v) como alternativa para la producción de efecto frigorífico.

1.4.2. Objetivos específicos.

- Desarrollar un modelo no estacionario del lecho adsorbente que permita diseñar el reactor de lecho fijo de un sistema de refrigeración por adsorción química para evaluar los parámetros termo-físicos y cinéticos del par adsorbente (GE/CA/LiCl) - adsorbato (mezcla $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ al 25 % v/v).
- Diseñar y construir un prototipo experimental que permita la evaluación del efecto refrigeración producido por el par adsorbente (GE/CA/LiCl) - adsorbato (mezcla $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ al 25 % v/v).
- Evaluar la tecnología mediante pruebas experimentales que permitan la evaluación

del efecto de refrigeración del par adsorbente (GE/CA/LiCl) - adsorbato (mezcla $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ al 25 % v/v) en el sistema propuesto.

- Analizar los indicadores de desempeño del proceso obtenidos en la campaña experimental del sistema para emitir criterios de viabilidad.

1.5. Estructura del documento.

En los siguientes capítulos se presenta la ejecución y logro de cada uno de los objetivos específicos propuestos en este trabajo.

En el capítulo 2, se analizó un material adsorbente compuesto por carbón activado (CA), grafito expandido (GE) y cloruro de litio (LiCl), para evaluar la influencia de las proporciones de mezcla junto con el tamaño de partícula y la presión de compactación, sobre las propiedades termo-físicas (porosidad, densidad aparente y conductividad térmica), del bloque adsorbente compuesto. Los resultados obtenidos en este capítulo fueron publicados en la revista *Applied Thermal Engineering* (Carmona *et al.*, 2019).

En el capítulo 3, se describe el desarrollo del modelo no estacionario que representa los fenómenos de adsorción y desorción del par adsorbente propuesto, con el cual se diseñó el reactor de lecho fijo del sistema de refrigeración por adsorción química.

En el capítulo 4, se describe el diseño experimental que permitió la evaluación de los factores geométricos del reactor y su influencia sobre el coeficiente de desempeño (COP) del sistema.

En el capítulo 5, se muestran los resultados experimentales de la operación del sistema de refrigeración por adsorción química, operando con el par adsorbente adsorbato propuestos durante las etapas de adsorción y desorción, que permitieron conocer el desempeño del sistema. Los resultados obtenidos en este capítulo fueron publicados en la revista *Materials Science Forum* (Carmona *et al.*, 2019).

En el capítulo 6, se presentan los resultados y análisis de los indicadores de desempeño (COP y SCP) del sistema.

Por último, el capítulo 7 presenta las conclusiones y recomendaciones para trabajos futuros.

2 Evaluación experimental del material adsorbente compuesto.

2.1. Obtención del material adsorbente compuesto.

2.1.1. Evaluación experimental de la porosidad, conductividad térmica axial y radial del material adsorbente.

Se llevaron a cabo pruebas experimentales para estudiar el efecto de la proporción entre los componentes de la mezcla (LiCl, AC, EG), el tamaño de malla utilizado en la preparación de la mezcla y la presión de compactación utilizada en la porosidad, la conductividad radial y la conductividad axial del material adsorbente compuesto. Los rangos de conductividad térmica de estos materiales individuales se muestran en la tabla **2-2**. Los factores de diseño y sus niveles experimentales se muestran en la tabla **2-1**, mientras que la tabla **2-3** muestra las variables de respuesta y sus métodos de medición asociados.

Tabla 2-1: Rangos de conductividad térmica para cloruro de litio, carbón activado y grafito expandido.

Componente de la mezcla	Conductividad térmica [W/m·K]
Cloruro de litio (LiCl)	0.2 - 0.8 (Heber Green. 1908)
Carbón activado (AC)	0.15 - 0.5 (Menard <i>et al.</i> 2005)
Grafito expandido (EG)	50 - 150 (Ku wagaki <i>et al.</i> 2003)

Tabla 2-2: Factores experimentales.

Mezlca	Bajo	Alto	Proceso	Bajo	Alto
Masa LiCl [%]	10	30	Presion [MPa]	8	12
Masa CA [%]	30	70	Malla [No]	200	80
Masa GE [%]	20	60			

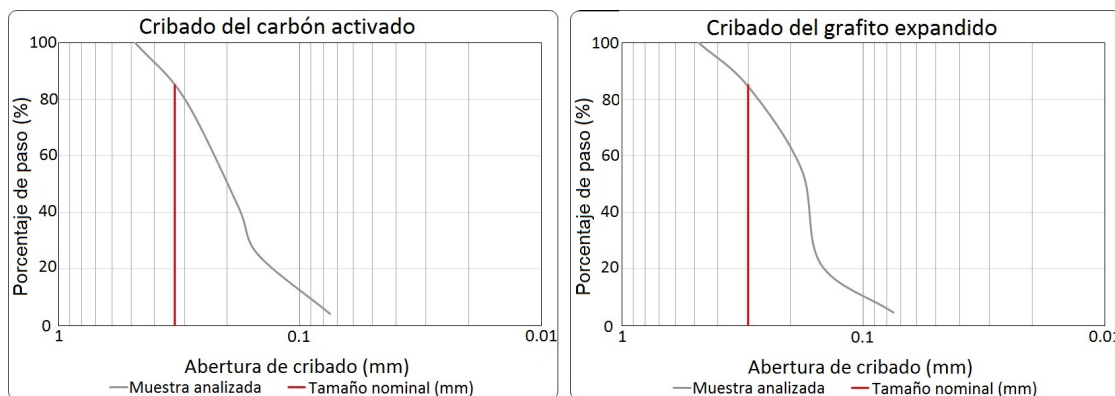
Tabla 2-3: Variables de respuesta.

Variable	Método de medición	Unidades
Conductividad termica	(ASTM C177-13. 2014)	[W/m·K]
Porosidad	(Kiplagat <i>et al.</i> 2010)	[—]
Densidad aparente	(Kiplagat <i>et al.</i> 2010)	[Kg/m ³]

2.1.2. Preparación de la muestra.

Tamizaje.

Antes del proceso de tamizado, la caracterización del tamaño de partícula nominal del carbón activado y el grafito se realizó mediante un análisis granulométrico según la norma ASTM C-136 (2006), estos resultados se presentan en la figura 2-1. El análisis concluyó que el tamaño nominal para cada material fue de 0.28 mm y 0.3 mm para grafito y carbón activado, respectivamente. De estos resultados, se seleccionaron los tamaños de malla 80 (0.177 mm) y 200 (0.074 mm) porque mostraron los porcentajes más altos de población en el análisis granulométrico. Se observa que la distribución del tamaño de partícula de los materiales analizados es homogénea y se garantiza que los tamaños de partícula seleccionados son uniformes en el rango experimental.

**Figura 2-1:** Análisis granulométrico: carbón activado (derecha), grafito (izquierda).

Expansión del grafito.

Para asegurar una correcta expansión del grafito, las muestras se calentaron en un horno de mufla a 800 °C durante dos minutos, este procedimiento fue sugerido por Oliveria *et al.* (2007) y se ha empleado ampliamente en estudios científicos especializados relacionados con

materiales compuestos con grafito (Tian *et al.*, 2012, Wu *et al.*, 2016, Xiao *et al.*, 2015, Cheng *et al.*, 2017, Yang *et al.*, 2018, Yuan *et al.*, 2019). Después de la expansión del grafito para los tamaños de partículas, se prepararon cinco muestras para el tamiz No. 80 y el tamiz No. 200, variando los porcentajes en masa de los componentes de la mezcla (LiCl, GE, CA) y la presión de compactación.

Mezclado.

El mezclado de las muestras se hizo según el procedimiento empleado por Jiang *et al.* (2014) y Yu *et al.* (2014). Para la obtención de cada una de las muestras se hidrato el cloruro de litio con agua destilada con una proporción de 1 ml de agua por cada gramo de LiCl, posteriormente se incluyeron el grafito expandido y el carbón activado dentro de un agitador de varilla analógico RZR 1, HEIDOLPH a 600 rpm durante 10 minutos para homogenizar la mezcla.

Compactación del bloque.

Para obtener las muestras de cada una de las corridas, se mezclaron los componentes del bloque adsorbente utilizando una proporción en masa 1:1 de agua destilada (figura 2-2).



Figura 2-2: Mezclado de los componentes del bloque adsorbente.

Posteriormente se realizó la evaporación del agua llevando cada una de las muestras a una temperatura de 110 °C en un horno mufla durante 24 horas. Una vez las muestras se encontraban deshidratadas se procedió a realizar la compactación aplicando el procedimiento descrito por Oliveira *et al.* (2007), donde se aplica una presión de 10 MPa durante aproximadamente 30 segundos para producir un bloque sólido. En este trabajo se utilizaron dos presiones de compactación: 8 MPa para el nivel bajo y 12 MPa para el nivel alto. Las muestras se elaboraron utilizando un molde cilíndrico capaz de soportar las cargas aplicadas

en la máquina universal, obteniendo bloques de material compuesto cilíndricos como se observa en la figura 2-3.



Figura 2-3: Bloque de material adsorbente compuesto.

2.1.3. Medición de la conductividad térmica.

Para analizar la conductividad térmica de las muestras se utilizó como fuente de poder un equipo BK PRECISION 1671A de corriente directa regulable, dos resistencias térmicas, una de silicona de 60 W para la conductividad axial y la otra tipo barra de 70 W para la conductividad radial, las temperaturas se midieron con termopares tipo J en un *datalogger* Applent AT 4532 (figura 2-4).



Figura 2-4: Equipos para el análisis de conductividad térmica.

Conductividad térmica axial K_a .

La conductividad térmica axial se determinó usando el método de la plancha caliente descrito por la norma ASTM C177-13 (2014). En las pruebas el espécimen del compuesto se ubicó sobre una resistencia térmica de silicona de igual dimensiones a a muestra y que se encontraba

aislada por el lado opuesto (ver figura 2-5). Luego se aplicó una potencia eléctrica de 5 W con la resistencia y se mide la diferencia de temperaturas entre las superficies superior e inferior del espécimen en estado estable.

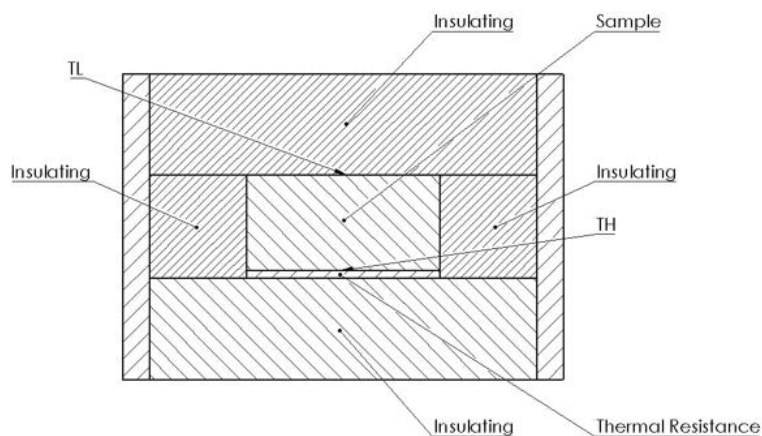


Figura 2-5: Esquema de prueba de placa caliente.

La conductividad térmica axial de las muestras se obtiene a partir de la ley de Fourier tal y como se muestra en la ecuación (2-1).

$$K_a = \frac{\dot{Q} \cdot t}{A \cdot \Delta T} \quad (2-1)$$

Donde \dot{Q} es el flujo de calor, t el espesor de la muestra, ΔT la diferencia de temperatura ($T_H - T_L$), y A la sección transversal de la muestra.

Conductividad térmica radial K_r .

La conductividad térmica radial se determinó con el mismo principio que en la conductividad axial, solo que se utiliza un espécimen cilíndrico al que se le aplica calor desde su eje longitudinal. Para ello se utilizó una resistencia térmica cilíndrica de 20 W que se ubicó en el centro del esquema experimental mostrado en la figura 2-6.

La conductividad térmica radial de las muestras se obtiene a partir de la ley de Fourier tal y como se muestra en la ecuación (2-2).

$$K_r = \frac{\dot{Q} \cdot \ln(r_2/r_1)}{2 \cdot \pi \cdot t \cdot \Delta T} \quad (2-2)$$

Donde \dot{Q} es el flujo de calor, t el espesor de la muestra, ΔT la diferencia de temperatura ($T_H - T_L$), r_1 el radio interior y r_2 el radio exterior de la muestra respectivamente.

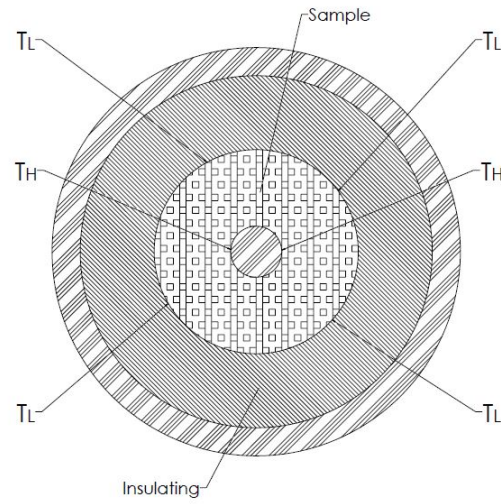


Figura 2-6: Esquema de prueba de hilo caliente.

Validación del proceso de medición.

Para la calibración de los sistemas de medición se aplicaron las pruebas de placa caliente e hilo caliente a un espécimen de propiedades conocidas. Para ello se utilizó un cilindro de acero 1020 de diámetro 50.80 mm y espesor 20.10 mm a la cual se le realizaron 10 pruebas experimentales: 5 de ellas con un flujo de calor $Q = 5$ W y las 5 restantes con $Q = 20$ W. Los resultados de las pruebas se muestran en la tabla 2-4.

Tabla 2-4: Resultados de las pruebas de validación del proceso de medición.

T_{Amb} [K]	T_H [K]	T_L [K]	ΔT [K]	\dot{Q} [W]	K_a [W/m·K]
293.15	352.75	349.75	3.00	20.00	66.11
293.15	352.75	349.65	3.10	20.00	63.98
293.55	348.65	345.35	3.30	20.00	60.10
293.55	348.65	345.45	3.20	20.00	61.98
292.45	302.65	301.65	1.00	5.00	49.58
292.35	302.55	301.65	0.90	5.00	55.09
292.65	306.65	305.75	0.90	5.00	55.09
292.55	306.55	305.75	0.80	5.00	61.98

Los resultados muestran que el método de medición es adecuado, ya que los resultados de un análisis de medios de $t - student$ indican que no hay una diferencia significativa entre el valor teórico de la conductividad térmica del acero al carbono 1020 (Incropera *et al.*, (2007)) y los datos experimentales, los resultados de la prueba de $t - student$ se presentan en la tabla 2-5.

Tabla 2-5: Prueba $t - student$ para la conductividad térmica experimental.

Estadístico	Conductividad térmica experimental	Conductividad térmica literatura (Incropera <i>et al.</i> , (2007))
Media	59.24146167	60.5
Varianza	30.43984055	0
Observaciones	8	8
Varianza agrupada	15.21992028	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	14	
Estadístico t	-0.645193899	
P(T _i =t) una cola	0.264616943	
Valor crítico de t (una cola)	1.761310136	
P(T _i =t) dos colas	0.529233887	
Valor crítico de t (dos colas)	2.144786688	

2.1.4. Porosidad y densidad aparente.

La densidad aparente y la porosidad del material adsorbente compuesto se determinaron con las ecuaciones 2-3, 2-4, 2-5 y 2-6 (Kiplagat *et al.*, 2013).

Densidad aparente del bloque:

$$\rho_{Blo} = \frac{m_{GE} + m_{CA} + m_S}{V_{Blo}} \quad (2-3)$$

Densidad aparente del grafito expandido más la densidad aparente del carbón activado:

$$\rho_{GE} + \rho_{CA} = \frac{m_{GE} + m_{CA}}{V_{Blo}} \quad (2-4)$$

Fracción de masa del grafito expandido:

$$f_g = \frac{m_{GE}}{m_{Sal} + m_{GE}} \quad (2-5)$$

Fracción de masa del carbon activado:

$$f_c = \frac{m_{CA}}{m_{Sal} + m_{CA}} \quad (2-6)$$

Donde ρ_{Blo} , ρ_{GE} , ρ_{CA} son las densidades aparentes del bloque, el grafito expandido y el carbón activado, m_{GE} es la masa de grafito expandido, m_{CA} masa de carbón activado, m_{Sal}

masa de sal, V_{Blo} el volumen del bloque, f_g y f_c las fracciones de masa del grafito y el carbón.

La porosidad del bloque se calcula mediante la ecuación 2-7 (Kiplagat *et al.*, 2013).

$$\phi = 1 - \frac{\rho_{GE} + \rho_{CA}}{\rho_g + \rho_c} - \left[\frac{(1 - (f_g + f_c))(\rho_{GE} + \rho_{CA})}{(f_g + f_c)} \right] \frac{\bar{\nu}_S}{MW_S} \quad (2-7)$$

Siendo ρ_{GE} y ρ_{CA} la densidad real del grafito y el carbón, $\bar{\nu}_S$ el volumen molar de la sal y MW_S es la masa molar de la sal. Los valores tomados para las densidades reales del carbón activado y el grafito expandido fueron de $\rho_c = 1.8 \text{ kg/m}^3$ y $\rho_g = 2.3 \text{ kg/m}^3$ (Abdulagatov & Azizov. 2006). Los valores del volumen y la masa molar fueron de $\nu_s = 0.05$ y $MW_s = 0.042394$ respectivamente (Abdulagatov & Azizov. 2006).

Resultados experimentales.

Los resultados experimentales de la conductividad térmica axial, la conductividad térmica radial y la porosidad se muestran en la tabla 2-6. La figura 2-7, muestra el comportamiento de la conductividad térmica en función de la temperatura. Esta figura muestra que no hay un efecto significativo de la temperatura de prueba en la conductividad térmica de las muestras. A partir de los resultados experimentales, se construyeron diagramas ternarios de las figuras 2-8–2-10, que muestran la porosidad, la conductividad térmica axial y la conductividad térmica radial según el tamaño de malla utilizado en el tamizado, la presión de compactación y la proporción de componentes de mezcla.

Tabla 2-6: Resultados experimentales.

Bloque	m_{LiCl} [g]	m_{CA} [g]	m_{GE} [g]	Tamiz [No]	Presión [MPa]	K_a [W/m·K]	K_r [W/m·K]	Porosidad [ϕ]	ρ_{Bloc} [kg/ m ³]
E1	10	30	60	200	12	41.89	8.44	0.71	1122.51
E2	10	30	60	80	12	51.15	6.96	0.69	1218.22
E3	10	70	20	80	8	25.60	5.67	0.73	1046.61
E4	10	70	20	80	12	28.70	2.84	0.75	986.76
E5	10	70	20	200	8	32.62	9.45	0.73	1076.22
E6	10	30	60	200	12	21.38	4.50	0.75	987.68
E7	10	70	20	80	12	16.35	4.07	0.78	865.81
E8	30	50	20	200	8	29.47	4.39	0.72	1174.71
E9	10	30	60	200	8	27.63	11.93	0.73	1061.03
E10	30	50	20	80	8	44.35	4.62	0.75	1060.32

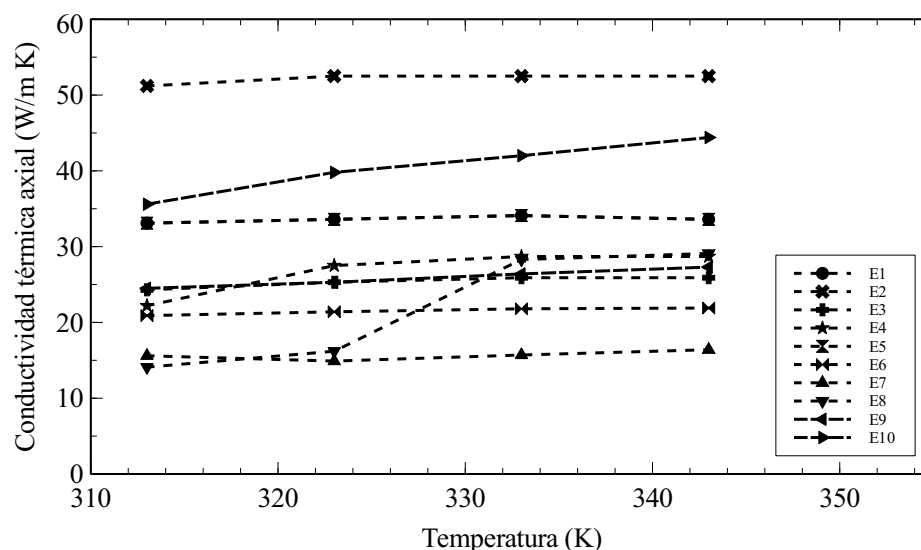


Figura 2-7: Comportamiento de la conductividad térmica en función de la temperatura.

La porosidad compuesta es mayor cuando se mezclan proporciones cercanas al 70 % de carbón activado, 20 % de grafito expandido y 10 % de cloruro de litio, como se observa en la figura 2-8. Además, la porosidad de la muestra alcanza valores más altos cuando la mezcla se prepara con una presión de compactación más baja (8 MPa) y tamaños de malla más gruesos durante el tamizado (malla No. 80).

Los resultados de conductividad axial y radial se muestran en las figuras 2-9 y 2-10 respectivamente. Al contrario de lo observado con la porosidad, los valores de conductividad axial y radial son más altos cuando se mezclan proporciones cercanas al 30 % de carbón activado, 40 % de grafito expandido y 30 % de cloruro de litio. En cuanto a las condiciones de preparación del compuesto adsorbente, se observa que la presión de compactación de 8 MPa mejora la conductividad radial y axial con respecto a la de 12 MPa. Sin embargo, el tamaño de malla utilizado durante el tamizado no tiene el mismo efecto en ambas propiedades. Mientras que los tamaños de malla más gruesos favorecen la conductividad axial, el uso de una malla más fina favorece la conductividad radial.

Dado que la proporción óptima de la mezcla era 30 % de carbón activado, 40 % de grafito expandido y 30 % de cloruro de litio, se prepararon dos muestras y se analizaron experimentalmente para validar los resultados. Las propiedades obtenidas para ambas muestras se presentan en la tabla 2-7. Se obtuvo que tanto la conductividad axial como la radial aumentaron considerablemente y se ajustan a los valores mostrados en las figuras 2-8–2-10.

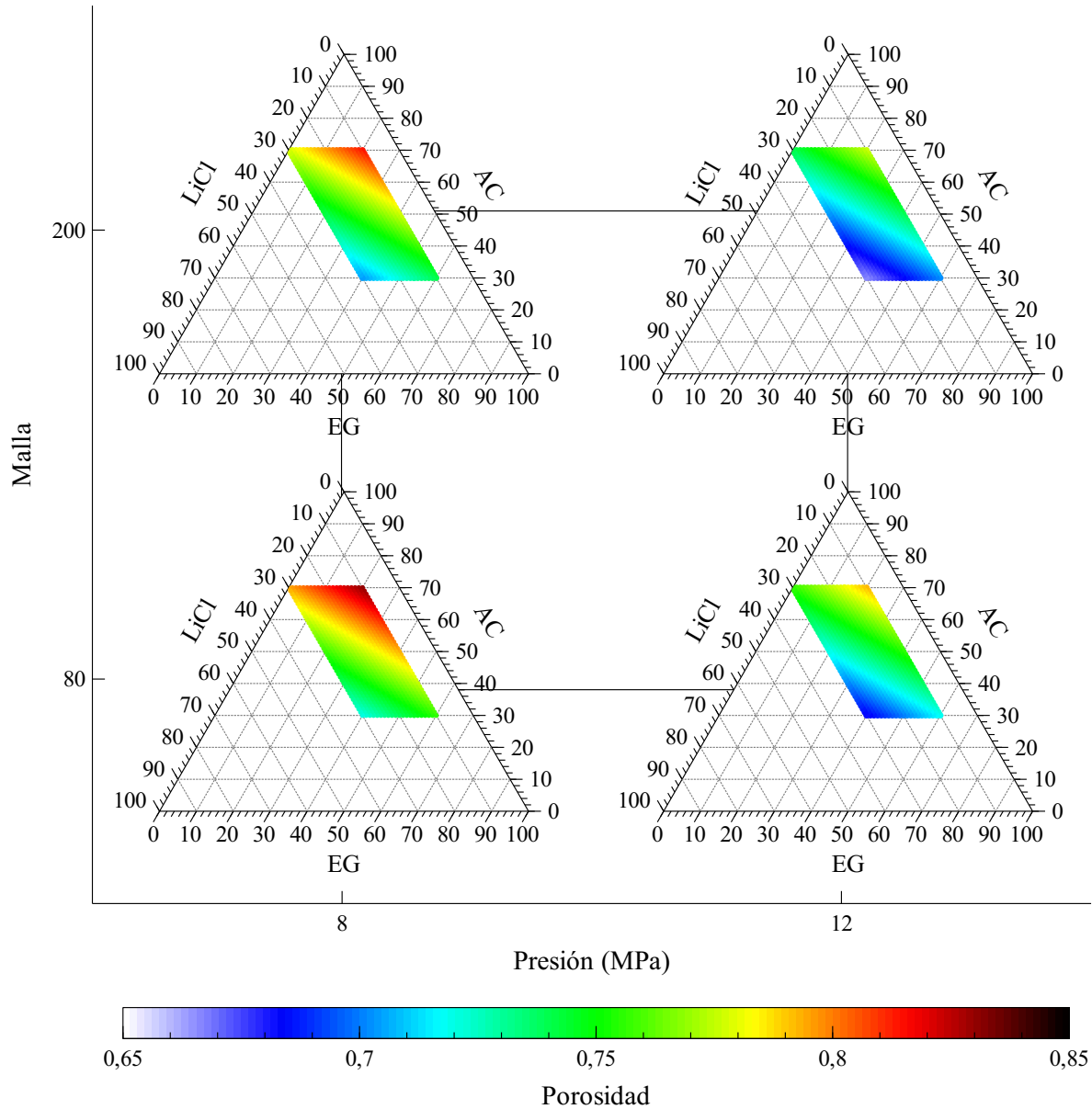


Figura 2-8: Regiones experimentales ternarias de la porosidad en las muestras.

Es posible observar que la adición de EG en el compuesto aumentó la conductividad térmica general del compuesto, en comparación con los componentes adsorbentes de la mezcla por separado. Si bien la conductividad térmica de LiCl y AC presentó valores máximos de $0.8 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ y $0.5 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ respectivamente, el compuesto adsorbente mejorado con EG alcanzó un valor de $76.4 \text{ W/m}\cdot\text{K}$. Además, ambas muestras presentaron valores de porosidad elevados. Estos resultados indican que el compuesto desarrollado tiene un

potencial prometedo en varias aplicaciones, como los sistemas de enfriamiento por sorción, donde el COP puede mejorarse mediante el uso de un componente adsorbente con alta porosidad y conductividad térmica, ya que la porosidad aumenta la capacidad de sorción debido al aumento de área de adherencia, mientras que la conductividad térmica mejora la transferencia de calor en el lecho adsorbente.

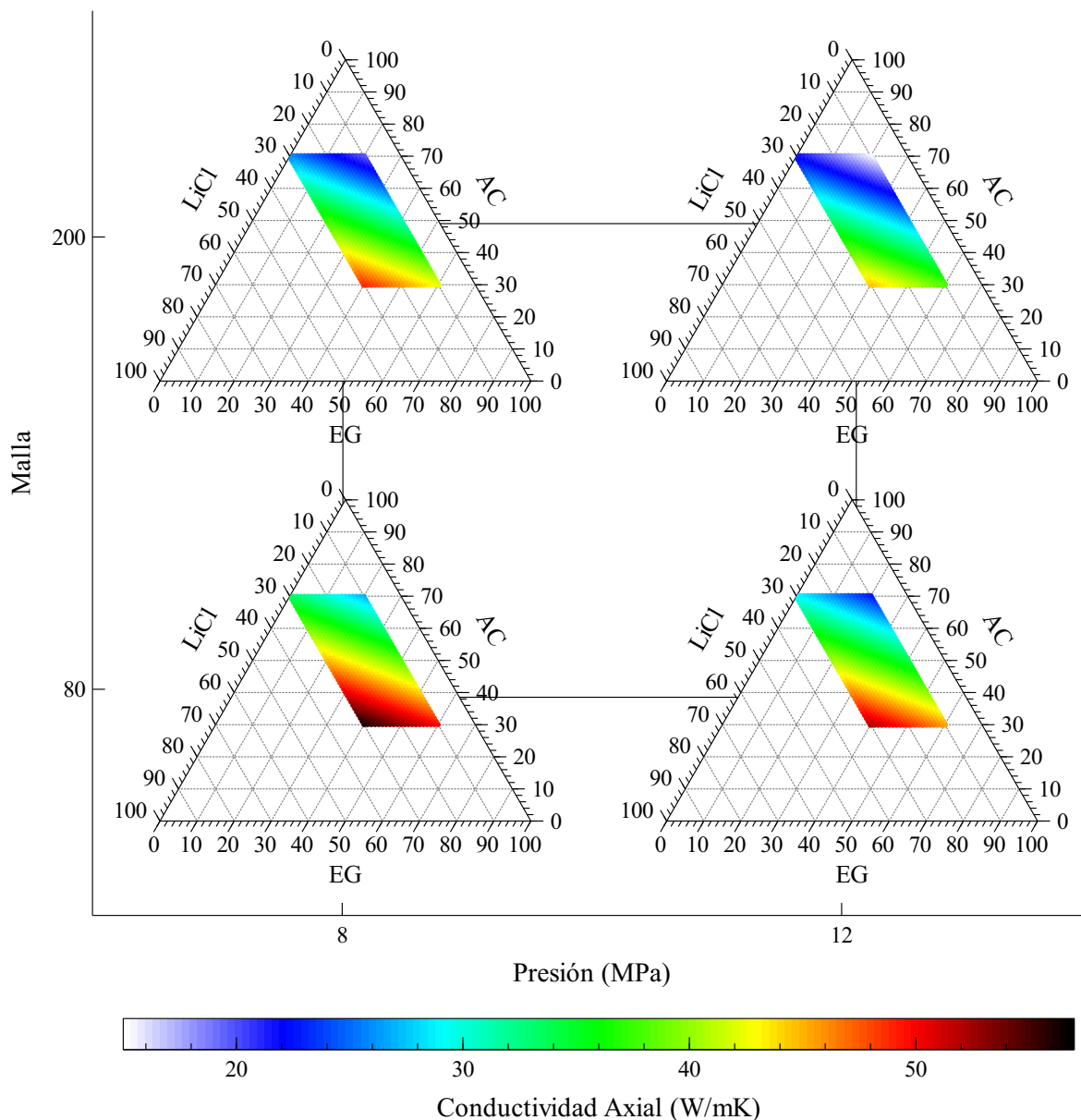


Figura 2-9: Regiones experimentales ternarias de la conductividad térmica axial en las muestras.

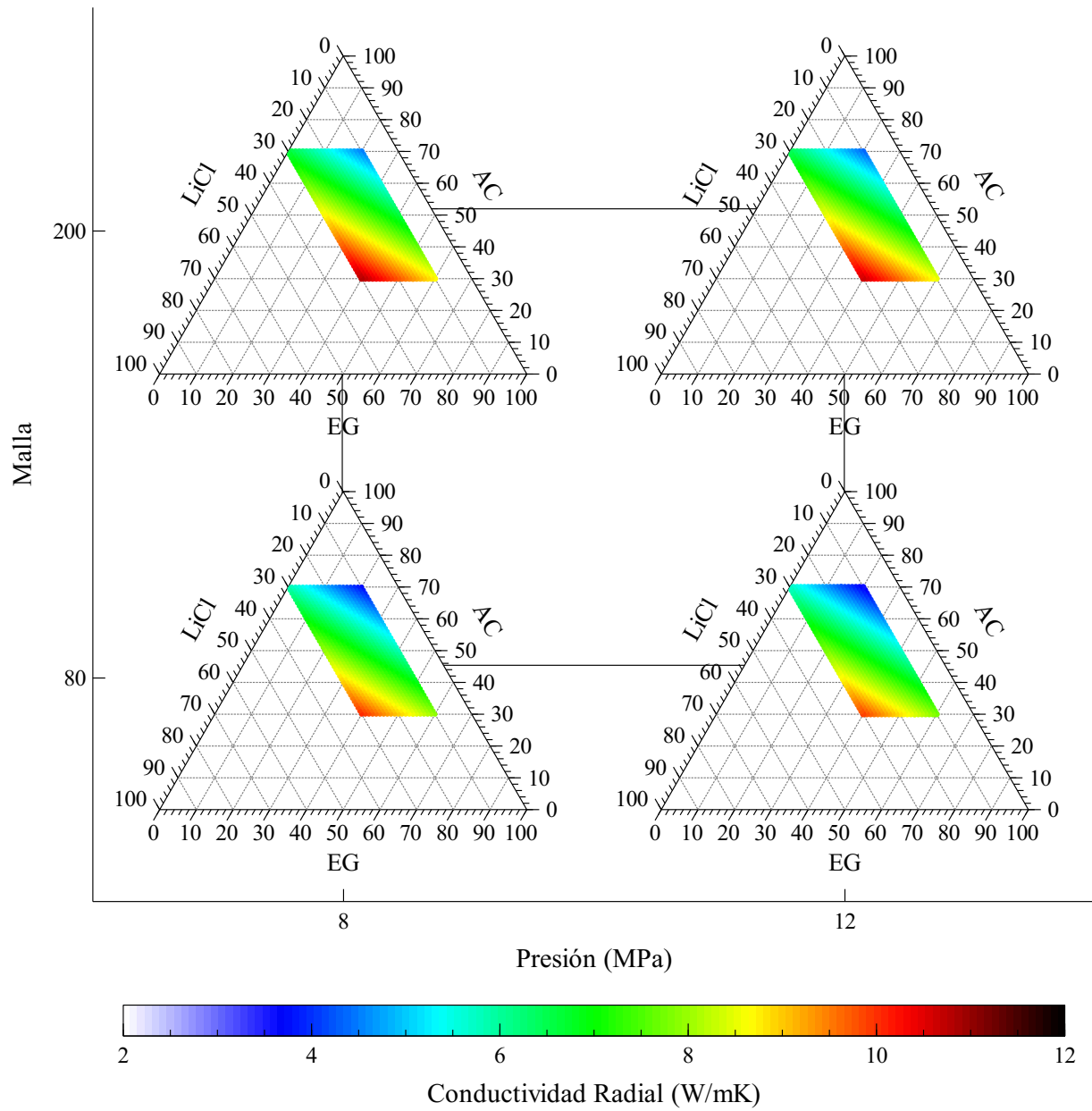


Figura 2-10: Regiones experimentales ternarias de la conductividad térmica radial en las muestras.

Tabla 2-7: Mezcla ideal, resultados experimentales: propiedades físicas.

Bloque	m_{LiCl} [g]	m_{CA} [g]	m_{GE} [g]	Tamiz [No]	Presión [MPa]	K_a [W/m·K]	K_r [W/m·K]	Porosidad [ϕ]	ρ_{Bloc} [kg/m ³]
M1	30	30	40	200	12	76.46	13.83	0.72	1164.32
M2	30	30	40	80	8	69.70	5.90	0.70	1192.01

3 Modelo no estacionario para el diseño del reactor.

El sistema de almacenamiento de energía térmica por adsorción opera con tres diferentes fuentes de calor: una a baja temperatura, otra a temperatura intermedia y la tercera a alta temperatura. También opera entre dos niveles de baja presión y alta presión. En general en este sistema hay dos fases: adsorción/producción y desorción/regeneración. Durante la fase de adsorción, el evaporador se encuentra conectado al lecho y se produce efecto frigorífico en el evaporador. Al mismo tiempo, la reacción química entre la sal reactiva y el refrigerante en estado gaseoso del evaporador ocurre en el reactor y se libera calor de reacción. Durante la fase de desorción, el condensador se encuentra conectado al reactor, y el reactor es calentado. Con el incremento de temperatura del lecho, el refrigerante se libera y se condensa en el condensador.

3.1. Características físicas y estructurales del reactor.

Dado que los reactores diseñados como intercambiadores de calor concéntricos con aletas anulares, tienen la capacidad de soportar las cargas mecánicas que producen la presión de operación del adsorbato presentado en este trabajo, se propone diseñar un intercambiador de tubo concéntrico con aletas anulares para mejorar la capacidad de transferencia de calor al lecho adsorbente, un esquema del reactor es mostrado en la figura **3-1**.

Se considera que el lecho está compuesto por una mezcla de cloruro de litio, carbón activado y grafito expandido, debido a la naturaleza corrosiva del cloruro de litio a los materiales ferrosos y del amoníaco a los materiales que contienen cobre, se propone que el material constructivo del reactor sea acero inoxidable con la capacidad de soportar cargas de hasta 8 MPa, también se establece que el canal por donde fluye el adsorbato tenga 10 mm de separación respecto al lecho adsorbente (figura **3-2**).

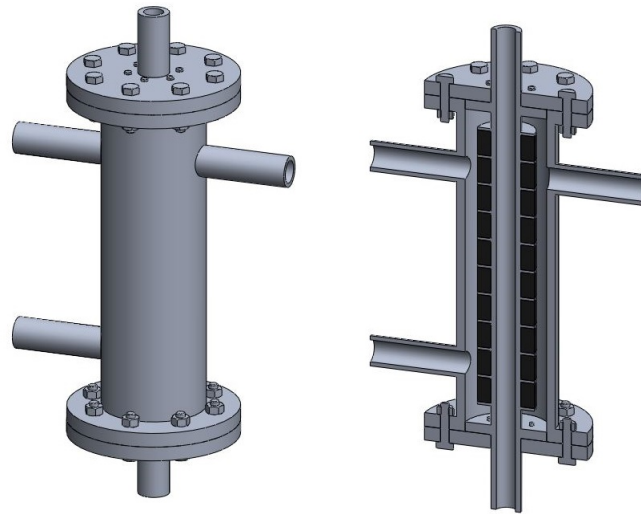


Figura 3-1: Modelo geométrico del reactor.

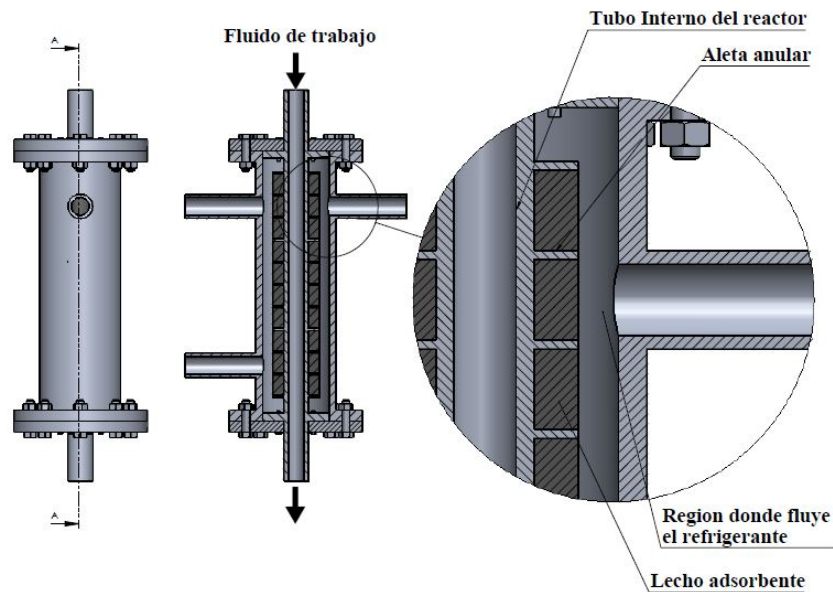


Figura 3-2: Detalle del modelo geométrico del reactor.

3.2. Modelo no estacionario del reactor.

El reactor en las máquinas de refrigeración por adsorción es un intercambiador de calor que principalmente interactúa con el fluido frío o caliente, en el cual se produce el efecto de adsorción y desorción, para conocer la dinámica de transferencia de calor del reactor

se desarrolló un modelo matemático que represente el fenómeno en los elementos que lo constituyen.

3.2.1. Transferencia de calor en el adsorbente.

La ecuación que describe el fenómeno de transporte de energía térmica en forma general es la siguiente (Chahbani *et al.*, 2004):

$$\frac{\partial \rho h}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho h \cdot \vec{v}) = -\frac{DP}{Dt} + \nabla \cdot (K \nabla T) + \varphi + \dot{Q} \quad (3-1)$$

Para materiales sólidos, como en el caso del lecho de desorción, se tienen en cuenta las siguientes simplificaciones:

- El modelo es axisimétrico gracias a la geometría considerada.
- No hay movimiento relativo entre las partículas al interior del lecho ($\vec{v} = 0$).
- El material al interior del lecho es incompresible ($\frac{DP}{Dt} = 0$).
- Al no existir velocidad relativa entre las partículas al interior del lecho se anula el término de disipación viscosa ($\varphi = 0$).
- La entalpía específica puede ser evaluada mediante la siguiente expresión: ($h = Cp \cdot T$).

$$\rho Cp \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (K \nabla T) + \dot{Q} \quad (3-2)$$

Si definimos $c = \rho Cp$ como la capacidad calorífica volumétrica ($J/m^3 K$), entonces la anterior ecuación puede ser simplificada así:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{C} \nabla \cdot (K \nabla T) + \frac{1}{C} \dot{Q} \quad (3-3)$$

Evalutando el término del gradiente en coordenadas cilíndricas se obtiene que:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{C} \cdot \left[K_r \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{K_r}{r} \frac{\partial T}{\partial Z} + K_z \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial Z^2} \right] + \frac{1}{C} \dot{Q} \quad (3-4)$$

Dicha ecuación es válida para $r_{int} < r < r_{ext}$ y $0 < Z < L$, o en forma gráfica como lo muestra la figura **3-3**.

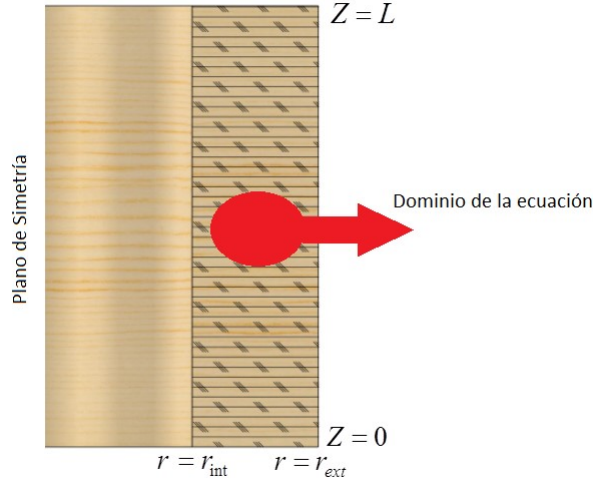


Figura 3-3: Dominio del problema de valores iniciales y de frontera.

El término de generación de calor volumétrico debido a la reacción de adsorción se puede evaluar mediante la siguiente expresión (Huang *et al.*, 2004):

$$\dot{Q} = ns \cdot Ns \Delta H r \cdot \frac{d\xi}{dt} \quad (3-5)$$

De esta forma, las ecuaciones que describen el fenómeno de transporte de masa y energía en el lecho durante los procesos de desorción y adsorción son las siguientes:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{C} \cdot \left[K_r \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{K_r}{r} \frac{\partial T}{\partial Z} + K_Z \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial Z^2} \right] + \frac{1}{C} \cdot ns \cdot Ns \Delta H r \cdot \frac{d\xi}{dt} \quad (3-6)$$

$$\frac{\partial x}{\partial t} = k_{0,Des} e^{\left(-\frac{E_{Des}}{RT}\right)} (1 - \xi)^{M_{Des}} \left(\frac{P_{eq(t)} - P_c}{P_{eq(t)}}\right)_{Des} \quad \text{Desorción} \quad (3-7)$$

$$\frac{\partial x}{\partial t} = k_{0,Ads} e^{\left(-\frac{E_{Ads}}{RT}\right)} (1 - \xi)^{M_{Ads}} \left(\frac{P_{evap} - P_{eq(t)}}{P_{eq(t)}}\right)_{Ads} \quad \text{Adsorción} \quad (3-8)$$

La presión del refrigerante se encuentra dada por la siguiente expresión (Huang *et al.*, 2004):

$$\ln(P_r) = -\frac{4129}{T} + 27.01 \quad (3-9)$$

Condiciones iniciales.

Para este modelo matemático las condiciones iniciales son las siguientes:

$$T(r, Z, 0) = T_{\infty} \quad (3-10)$$

$$\xi(0) = 0 \quad (3-11)$$

Las condiciones de frontera se encuentran expresadas por las siguientes ecuaciones teniendo en cuenta la figura **3-3**.

$$-K_r \frac{\partial T(r_{int}, Z, t)}{\partial r} = h_{conv} \cdot [T_P - T(r_{int}, Z, t)] \quad \text{Para } r = r_{int} \text{ y } 0 < Z < L \quad (3-12)$$

$$-K_r \frac{\partial T(r_{ext}, Z, t)}{\partial r} = h_{conv} \cdot [T(r_{ext}, Z, t) - T_r(t)] \quad \text{Para } r = r_{ext} \text{ y } 0 < Z < L \quad (3-13)$$

$$-K_Z \frac{\partial T(r, 0, t)}{\partial Z} = h_{conv} \cdot [T_r(t) - T(r, 0, t)] \quad \text{Para } r_{int} < r < r_{ext} \text{ y } Z = 0 \quad (3-14)$$

$$-K_Z \frac{\partial T(r, L, t)}{\partial Z} = h_{conv} \cdot [T(r, L, t) - T_r(t)] \quad \text{Para } r_{int} < r < r_{ext} \text{ y } Z = L \quad (3-15)$$

Para estimar la temperatura del refrigerante se realizará un balance de energía del lado del refrigerante:

$$\dot{E}_{entrada} - \dot{E}_{salida} \frac{dE_{sistema}}{dt} \quad (3-16)$$

$$\dot{Q}_{s,ext} - \dot{m}_{salida} h_{salida} = m C_v \frac{dT_r}{dt} \quad (3-17)$$

La cantidad de calor que fluye desde el lecho hacia el refrigerante a través de su superficie externa puede ser evaluada mediante la siguiente expresión:

$$\dot{Q}_{s,ext} = h_{conv} A_{s,ext} [\bar{T}_{s,ext} - T_r(t)] \quad (3-18)$$

Reemplazando en el balance de energía resulta la siguiente ecuación:

$$h_{conv}A_{s,ext} [\bar{T}_{s,ext} - T_r(t)] - \dot{m}_{salida} \cdot Cp \cdot T_r(t) = m \cdot Cv \frac{dT_r(t)}{dt} \quad (3-19)$$

$$\frac{h_{conv}A_{s,ext}}{\rho V \cdot Cv} \cdot \bar{T}_{s,ext} - \frac{(h_{conv}A_{s,ext} + \dot{m}_{salida} \cdot Cp)}{\rho V \cdot Cv} \cdot T_r(t) = \frac{dT_r(t)}{dt} \quad (3-20)$$

En estas ecuaciones, todas las variables son conocidas a excepción del flujo de refrigerante a la salida del sistema. Para calcular esta variable se utilizó el coeficiente de flujo de la válvula entre el lecho de adsorción y el condensador, y la siguiente expresión:

$$q_H = \begin{cases} 414.97 \cdot Cv \cdot \sqrt{\frac{\Delta P \cdot P_r(t)}{T_r(t) \cdot S_g}} & \text{si } \Delta P < 0.5 \cdot P_r(t) \\ \frac{255.2 \cdot P_r(t) \cdot Cv}{\sqrt{T_r(t) \cdot S_g}} & \text{si } \Delta P \geq 0.5 \cdot P_r(t) \end{cases} \quad (3-21)$$

A continuación se muestra el modelo dinámico incluyendo condiciones iniciales y de frontera para el proceso de desorción:

Transferencia de calor en el lecho adsorbente:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{C} \cdot \left[K_r \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{K_r}{r} \frac{\partial T}{\partial Z} + K_Z \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial Z^2} \right] + \frac{1}{C} \cdot n_s \cdot N_s \Delta H_r \cdot \frac{d\xi}{dt} \quad (3-22)$$

Para $r_{int} < r < r_{ext}$ y $0 < Z < L$

Cinética de la reacción de adsorción:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = k_{0,Des} e^{\left(-\frac{E_{Des}}{RT}\right)} (1 - \xi)^{M_{Des}} \left(\frac{P_{eq(t)} - P_c}{P_{eq(t)}}\right)_{Des} \quad (3-23)$$

Ecuación de Clausius-Clapeyron (equilibrio de fases):

$$\ln(P_r) = -\frac{4129}{T} + 27.01 \quad (3-24)$$

Ecuación de conservación de la energía en el refrigerante en fase gaseosa:

$$\frac{h_{conv}A_{s,ext}}{\rho V \cdot Cv} \cdot \bar{T}_{s,ext} - \frac{(h_{conv}A_{s,ext} + \dot{m}_{salida} \cdot Cp)}{\rho V \cdot Cv} \cdot T_r(t) = \frac{dT_r(t)}{dt} \quad (3-25)$$

Las condiciones iniciales son las siguientes:

$$T(r, Z, 0) = T_{\infty} \quad (3-26)$$

$$\xi(0) = 0 \quad (3-27)$$

$$T_r(0) = T_{\infty} \quad (3-28)$$

Siendo estas las condiciones de frontera:

$$-K_r \frac{\partial T(r_{int}, Z, t)}{\partial r} = h_{conv} \cdot [T_P - T(r_{int}, Z, t)] \quad \text{Para } r = r_{int} \text{ y } 0 < Z < L \quad (3-29)$$

$$-K_r \frac{\partial T(r_{ext}, Z, t)}{\partial r} = h_{conv} \cdot [T(r_{ext}, Z, t) - T_r(t)] \quad \text{Para } r = r_{ext} \text{ y } 0 < Z < L \quad (3-30)$$

$$-K_Z \frac{\partial T(r, 0, t)}{\partial Z} = h_{conv} \cdot [T_r(t) - T(r, 0, t)] \quad \text{Para } r_{int} < r < r_{ext} \text{ y } Z = 0 \quad (3-31)$$

$$-K_Z \frac{\partial T(r, L, t)}{\partial Z} = h_{conv} \cdot [T(r, L, t) - T_r(t)] \quad \text{Para } r_{int} < r < r_{ext} \text{ y } Z = L \quad (3-32)$$

3.2.2. Algoritmo de cálculo.

Cálculo de temperatura promedio.

$$T_{prom} = \sum_{\substack{i=1 \\ j=1}}^{R \cdot Z} \left(\frac{T_{i,j}^n}{RZ} \right) \rightarrow n + 1 \quad (3-33)$$

Cálculo de la presión de equilibrio.

$$P_{ed} = e^{(27,51)} e^{\left(-\frac{4983,28}{T}\right)} \quad (3-34)$$

Cálculo de la tasa de conversión.

$$\frac{\partial x}{\partial t} = k_{0,Ads} e^{-\frac{E_{Ads}}{RT}} (1 - \xi)^{M_{Ads}} \left(\frac{P_c - P_{eq}}{P_{eq}} \right)_{Ads} \quad (3-35)$$

Cálculo de número de moles de especies químicas reaccionando.

$$N_{NH_3}^{n+1} = N_{NH_3,0} + \nu_{NH_3} \xi(t) \quad (3-36)$$

$$N_{LiCl \cdot 4NH_3}^{n+1} = N_{LiCl \cdot 4NH_3,0} - [N_{NH_3}(t) - N_{NH_3,0}] \quad (3-37)$$

Cálculo de capacidad calorífica volumétrica del lecho.

$$C^{n+1} = \sum_{m=1}^M \left(\frac{m_M}{m_T} \right) C_m \quad (3-38)$$

$$\frac{d\xi}{dt}, \frac{dC}{dt} = \frac{C^{n+1} - C^n}{\Delta t} \quad (3-39)$$

Solución de la distribución de temperatura en el lecho.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{K_r}{C} \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{K_r}{rC} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{K_Z}{C} \frac{\partial^2 T}{\partial Z^2} - \frac{T}{C} \frac{\partial(\rho Cp)}{\partial t} + \frac{n_s N_s \Delta H_r}{C} \frac{d\xi}{dt} \quad (3-40)$$

Análisis de independencia de malla.

Para desarrollar el análisis de independencia de malla se estableció mantener el paso de tiempo en un $\Delta t = 0.01$ s y tiempo final $t_{End} = 150$ s, donde la temperatura media del lecho se estabiliza. El número de nodos que se tomaron para el dominio van desde 10 hasta 30 nodos con un incremento de 5, ya que el costo computacional al realizar la simulación con 30 nodos es alto y tomó 4 horas de simulación en un computador con procesador CORE i3 y 6 GB de memoria ram. Con los datos obtenidos en cada una de las simulaciones se determinó la independencia de malla como se observa en la figura **3-4**.

Al analizar los resultados de la independencia de malla se observa que la temperatura no varía significativamente con un número de nodos entre 15 y 30, por ello se decidió tomar como número de nodos para el dominio de 15 nodos.

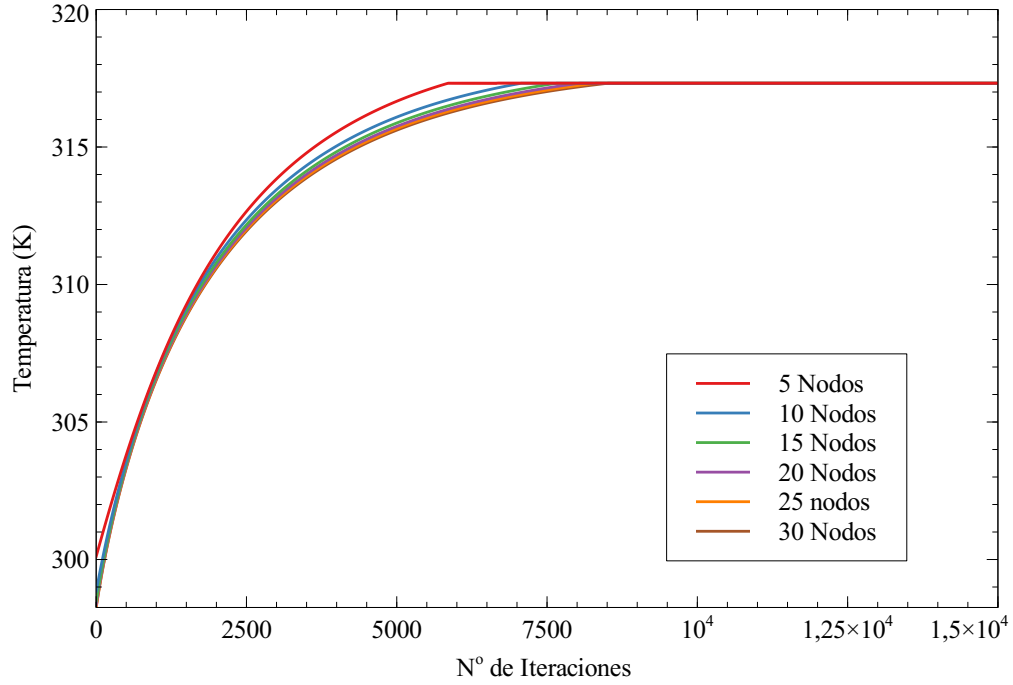


Figura 3-4: Análisis de independencia de malla.

Análisis de estabilidad por el método de Fourier.

El criterio de estabilidad de tiempo se desarrolló con el método de Crank-Nicolson Scheme, que es estable en las ecuaciones de diferencias finitas, para todos los valores positivos en el paso de tiempo, los errores desaparecen en el tiempo. Para este modelo también se implementó adicionalmente el criterio de estabilidad de tiempo con el método de Fourier, con el fin de tener un paso de tiempo concreto con el cual desarrollar el análisis numérico, donde:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \nabla (K \nabla T) + \frac{q}{K} \quad (3-41)$$

Para obtener resultados significativos de la solución de la ecuación anterior, se desprecia el término de la generación de energía, ya que no influye en la propagación del error, el criterio de estabilidad asociado se establece escribiendo la ecuación como:

$$T_{i,j}^{n+1} - T_{i,j}^n = \frac{K_r \Delta t}{\Delta r^2} \left[T_{i-1,j}^n - \left(2 + \frac{\Delta r}{r_i} \right) T_{i,j}^n + \left(1 + \frac{\Delta r}{r_i} \right) T_{i+1,j}^n \right] + \frac{K_z \Delta t}{\Delta z^2} [T_{i-1,j}^n - 2T_{i,j}^n + T_{i+1,j}^n] \quad (3-42)$$

teniendo que,

$$r_r = \frac{K_r \Delta t}{\Delta r^2}, r_Z = \frac{K_Z \Delta t}{\Delta Z^2}, i = j, k = k.$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{j,k}^{n+1} - \varepsilon_{j,k}^n &= \frac{K_r \Delta t}{\Delta r^2} \left[\varepsilon_{j-1,k}^n - \left(2 + \frac{\Delta r}{r_i} \right) \varepsilon_{j,k}^n + \left(1 + \frac{\Delta r}{r_i} \right) \varepsilon_{j+1,k}^n \right] \\ &\quad + \frac{K_Z \Delta t}{\Delta Z^2} \left[\varepsilon_{j-1,k}^n - 2\varepsilon_{j,k}^n + \varepsilon_{j+1,k}^n \right] \end{aligned} \quad (3-43)$$

$$\varepsilon_{j,k}^{n+1} = \xi^n \cdot e^{i\beta_m \Delta r j} \cdot e^{i\eta_n \Delta Z k} \quad (3-44)$$

donde:

$$\xi \equiv e^{\gamma \Delta t} \text{ y } i = \sqrt{-1}, \beta_m \text{ y } \eta_n \text{ son los modos de Fourier.}$$

sustituyendo la ecuación 3-44 en la ecuación 3-43 se tiene que:

$$\xi = 1 + r - r \left(2 + \frac{\Delta r}{r_j} \right) (Cos \beta_m \Delta r - 1) + 2r_Z (Cos \eta_n \Delta Z - 1) + i \left(r_r \frac{\Delta r}{r_j} Sin \beta_m \Delta r \right) \quad (3-45)$$

siendo,

$$\|\xi\| \leq 1 \quad (3-46)$$

si, $Cos \beta_m \Delta r = -1, Cos \eta_n \Delta Z = -1$ y $Sin \beta_m \Delta r = 0$ se tiene que,

$$r_r \left(2 + \frac{\Delta r}{r_j} \right) + 2r_Z \leq 1 \quad (3-47)$$

reemplazando las condiciones originales y los valores de las constantes,

$$\frac{K_r \Delta t}{\Delta r^2} \left(2 + \frac{\Delta r}{r_j} \right) + 2 \frac{K_Z \Delta t}{\Delta r^Z} \leq 1 \quad (3-48)$$

despejando Δt ,

$$\Delta t = \frac{1}{\frac{K_r}{\Delta r^2} \left(2 + \frac{\Delta r}{r_j} \right) + 2 \frac{K_Z}{\Delta r^Z}} \quad (3-49)$$

$$\Delta t = 0.15 \text{ s}$$

3.2.3. Obtención de las cinéticas de reacción.

Se preparó una muestra de material adsorbente compuesto con las características mostradas en la tabla 2-7, este adsorbente compuesto se dispuso en un horno mufla durante 24 horas para retirar la humedad presente en la muestra, posteriormente se impregnó con adsorbato (mezcla $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ al 25 % v/v), se extrajeron 5 muestras de material con peso 2.36 mg, 2.42 mg, 2.51 mg, 2.54 mg, 2.38 mg respectivamente. Se utilizó un analizador termogravimétrico (TGA) para medir la pérdida de masa de las muestras de material adsorbente saturadas con el adsorbato como se muestra en la figura 3-5, se dispuso de 5 muestras a las cuales se les aplicó una velocidad de calentamiento distinta (5 K/min, 10 K/min, 15 K/min, 20 K/min, 30 K/min).



Figura 3-5: Analizador termogravimétrico (TGA).

Teniendo en cuenta que la reacción para la adsorción-desorción de NH_3 sobre $\text{LiCl} \cdot 3\text{NH}_3$ es (Li *et al.*, 2013):



Y suponiendo una reacción competitiva con la adsorción de agua, para la desorción se plantea

una cinética de primer orden en función de la fracción másica de cada especie adsorbida, así:

$$-\frac{1}{m_a} \frac{dm_N}{dt} = k_N \theta_N \quad (3-51)$$

$$-\frac{1}{m_W} \frac{dm_W}{dt} = k_W \theta_W \quad (3-52)$$

Donde los subíndices N y W corresponden al amoníaco y al agua, respectivamente. m_a es la masa del adsorbente sin adsorbatos, t es el tiempo y m_i es la masa de cada uno de los adsorbatos, para cada una de las especies adsorbidas θ está definida como:

$$\theta_N = \frac{m_N}{m} \quad (3-53)$$

$$\theta_W = \frac{m_W}{m} \quad (3-54)$$

En un experimento termogravimétrico, la conversión α la definimos como:

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_a} = \frac{m_0 - m_a - m_N - m_W}{m_0 - m_a} \quad (3-55)$$

Y su derivada con respecto al tiempo:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{-1}{m_0 - m_a} \right) \cdot \left(\frac{dm_N}{dt} + \frac{dm_W}{dt} \right) \quad (3-56)$$

Donde m_0 es la masa inicial del adsorbente con los adsorbatos adsorbidos, la conversión de reacción de desorción de amoníaco, se define como:

$$\alpha_N = \frac{m_{N0} - m_N}{m_{N0}} \quad (3-57)$$

Y su derivada

$$\frac{d\alpha_N}{dt} = \frac{-1}{m_{N0}} \frac{dm_N}{dt} \quad (3-58)$$

De manera similar para el agua:

$$\alpha_W = \frac{m_{W0} - m_W}{m_{W0}} \quad (3-59)$$

$$\frac{d\alpha_W}{dt} = \frac{-1}{m_{W0}} \frac{dm_W}{dt} \quad (3-60)$$

Combinando las ecuaciones anteriores

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{1}{m_0 - m_a} \right) \cdot \left(m_{N0} \frac{d\alpha_N}{dt} + m_{W0} \frac{d\alpha_W}{dt} \right) \quad (3-61)$$

Expresamos θ_i en términos de la conversión:

$$\theta_i = (1 - \alpha_i) \quad (3-62)$$

Las expresiones de la velocidad de reacción quedan entonces como:

$$\frac{d\alpha_N}{dt} = k_N (1 - \alpha_N) \quad (3-63)$$

$$\frac{d\alpha_W}{dt} = k_W (1 - \alpha_W) \quad (3-64)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = Y_{N0} \frac{d\alpha_N}{dt} + Y_{W0} \frac{d\alpha_W}{dt} \quad (3-65)$$

Con las constantes de velocidad que siguen la ley de Arrhenius:

$$k_i = k_{i0} e^{\frac{-E_i}{RT}} \quad (3-66)$$

Y las fracciones iniciales de los adsorbentes definidas como:

$$Y_{i0} = \frac{m_{i0}}{\sum m_{i0}} \quad (3-67)$$

Cinética de desorción.

A velocidades de calentamiento bajo, la reacción se puede considerar en equilibrio, por ende las velocidades de adsorción y desorción serán iguales a cada temperatura y la constante de equilibrio, K_e , se puede escribir como:

$$K_e = \frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2 (1 - \theta_N - \theta_W) P_N}{v_1} \quad (3-68)$$

Donde v_1 y v_2 son las velocidades de desorción y adsorción respectivamente, k_1 y k_2 son las constantes cinéticas de adsorción y desorción. P_N es la presión parcial del amoníaco en la fase vapor.

En el equilibrio, se cumple

$$\begin{aligned} \Delta G^o(T) &= -T\Delta S^o(T) = -RT \ln K_e \\ \Delta H^o(T) &= -T\Delta S^o(T) = -RT \ln \left(\frac{k_2 (1 - \theta_N - \theta_W) P_N}{v_1} \right) \end{aligned} \quad (3-69)$$

De aquí:

$$\ln(k_2) = \frac{\Delta S^o(T)}{R} - \frac{\Delta H^o(T)}{RT} + \ln(v_1) - \ln(1 - \theta_N - \theta_W) - \ln(y_N P) \quad (3-70)$$

Para calcular la presión parcial de amoníaco se realiza el balance de componente en la balanza:

$$\begin{aligned} \frac{d(m_N)}{dt} &= -\dot{m}_N + v_1 m_a \\ \frac{d(y_N M_N RT / PV)}{dt} &= -\frac{Q P M_N}{RT} y_N + v_1 m_a \end{aligned} \quad (3-71)$$

Para la desorción los resultados son los presentados en la tabla **3-1**.

Tabla 3-1: Parámetros de la cinética de reacción.

Fase	$\ln_{k_{N0}}$	\ln_{E_N}	$\ln_{k_{W0}}$	\ln_{E_W}	y_{N0}	SE
Desorción	1.38	1.09	1.41	1.10	0.28	5.97×10^{-08}
Adsorción	5.97×10^{-08}	-8.65	-	-	-	-

Del TGA se obtuvo que el grado de avance de la reacción mostrada en la figura **3-6**, coincide con los resultados del modelo no estacionario.

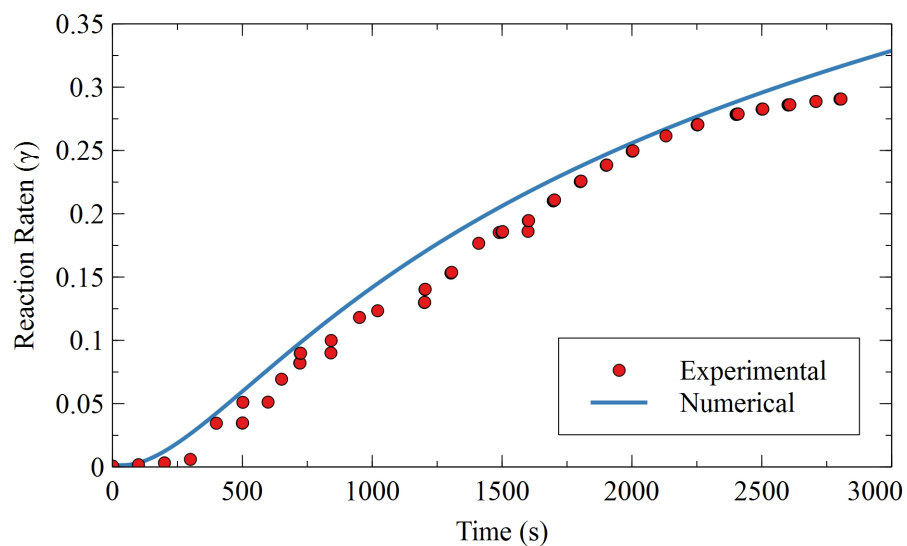


Figura 3-6: Grado de avance de la reacción.

Con los resultados de la validación del modelo y los datos experimentales obtenidos en el análisis de termogravimetría que se muestra en la figura **3-6**, puede observarse que el modelo tiene la capacidad de estimar el grado de avance de la reacción entre el adsorbato y adsorbente.

4 Diseño y construcción del reactor.

4.1. Diseño del reactor.

4.1.1. Cinéticas de reacción.

Para determinar las cinéticas de la reacción, inicialmente se realizó un análisis termogravimétrico donde se determinaron los parámetros cinéticos del proceso de desorción del amoníaco en el material adsorbente compuesto. Luego, se validó el modelo dinámico propuesto con los resultados experimentales, después se realizó un diseño de experimentos dividido en tres fases. Fase I: exploración y análisis de los parámetros del proceso. Fase II: diseño factorial completo para identificar los parámetros del proceso relevantes. Fase III: metodología de superficie de respuesta utilizando un diseño central compuesto (DCC) con puntos centrales y puntos estrella alfa. Las fases de experimentación son presentadas en un diagrama de bloques en la figura 4-1.

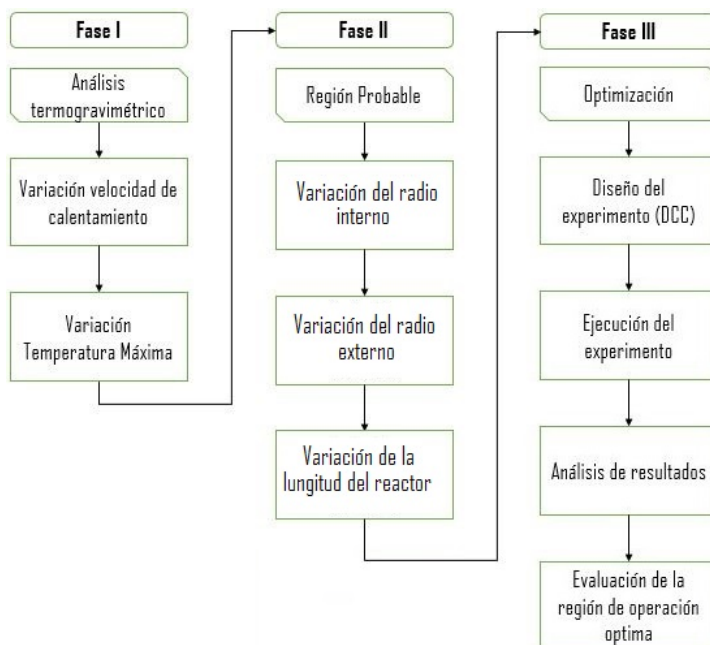


Figura 4-1: Fases de experimentación.

Fase I:

En esta etapa se determinaron las cinéticas de reacción del material adsorbente y el amónico en solución, para esto se preparó una muestra de material adsorbente compuesto (6 g cloruro de litio, 6 g carbón activado, 8 g grafito expandido), con un tamaño de partícula malla 80, a dicho material se le adicionaron 6 g de amoníaco en solución ya que la tasa de adsorción del cloruro de litio con el amoníaco es de ganancia g/g. En la primer corrida experimental del análisis termogravimétrico, se tomó una muestra de 2.36 mg. Se aplicó una rampa de desorción con una velocidad de 5 K/min desde la temperatura ambiente hasta 350 K, Como se muestra en la sección 3.2.3 obteniendo las cinéticas de la reacción y los parámetros que validaron el modelo no estacionario.

Fase II:

Luego se planteó un diseño de experimentos factorial 2^k completo para cribar los factores del proceso que inciden en la variable de respuesta coeficiente de operación del reactor COP_R , que se obtuvo mediante la ecuación 4-1, bajo las condiciones de simulación descritas en la tabla 4-1.

$$COP_R = \frac{\dot{Q}_{s,ext,Ads}}{\dot{Q}_{s,ext,Des}} \quad (4-1)$$

Donde $\dot{Q}_{s,ext}$ esta dado por la ecuación 3-18 que evalúa la cantidad de calor transferido al refrigerante durante las etapas de adsorción y desorción.

De acuerdo con los parámetros geométricos del reactor propuesto, se escogieron como factores de diseño el diámetro interior del tubo D_i , el diámetro de las aletas D_o y la altura del reactor L , con los cuales se diseñó un experimento factorial completo 2^3 , en esta etapa los niveles experimentales se fijaron como se observa en la tabla 4-1, donde se muestra el diseño factorial perteneciente a esta etapa.

Tabla 4-1: Resultados y factores para el diseño experimental tipo cribado 2^3

Corrida	D_i (mm)	D_o (mm)	L (mm)	COP_R (-)
E1	10.0	45.0	200.0	0.44
E2	10.0	15.0	200.0	0.00
E3	10.0	15.0	700.0	0.00
E4	30.0	15.0	700.0	0.53
E5	30.0	45.0	200.0	1.51
E6	30.0	15.0	200.0	0.77
E7	30.0	45.0	700.0	1.14
E8	10.0	45.0	700.0	0.21

En la tabla 4-2 se muestra el análisis de varianza (ANOVA por sus siglas en ingles), para el diseño experimental de cribado, donde se evidencia que las interacciones de segundo orden no son significativas, al igual que la figura 4-2 a, donde se observa que las interacciones de segundo orden están sobre la línea de probabilidad normal, lo que indica que esos factores no son significativos para impactar la variable de respuesta (COP_R) y las afectaciones que generan a la variable de respuesta se asocian a la variabilidad natural. Sin embargo, para tener la certeza de la significancia de los factores y sus interacciones, una vez verificado cuales son los factores menos significativos mediante el diagrama de Pareto (figura 4-2 b), se eliminaron las interacciones entre los factores ya que estas no generan impacto en la variable de respuesta, de esta manera aumentado los grados de libertad para el error continuando con el análisis y evaluando el nuevo ANOVA (tabla 4-3), se obtiene que los factores significativos son el diametro interior D_i y el diametro exterior D_o (resaltados en las tablas 4-2 y 4-3).

Tabla 4-2: ANOVA inicial para COP_R en un factorial 2^3

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A: D_i	1.36125	1	1.36125	1089.00	0.0193
B: D_o	0.5	1	0.5	400.00	0.0318
C:L	0.0882	1	0.0882	70.56	0.0754
AB	0.06125	1	0.06125	49.00	0.0903
AC	0.01805	1	0.01805	14.44	0.1638
BC	0.0162	1	0.0162	12.96	0.1725
Error total	0.00125	1	0.00125		
Total (corr.)	2.0462	7			

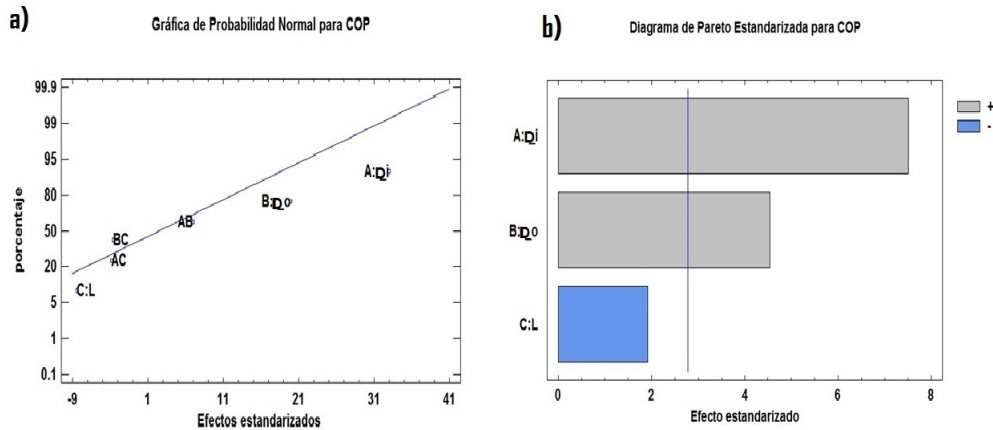


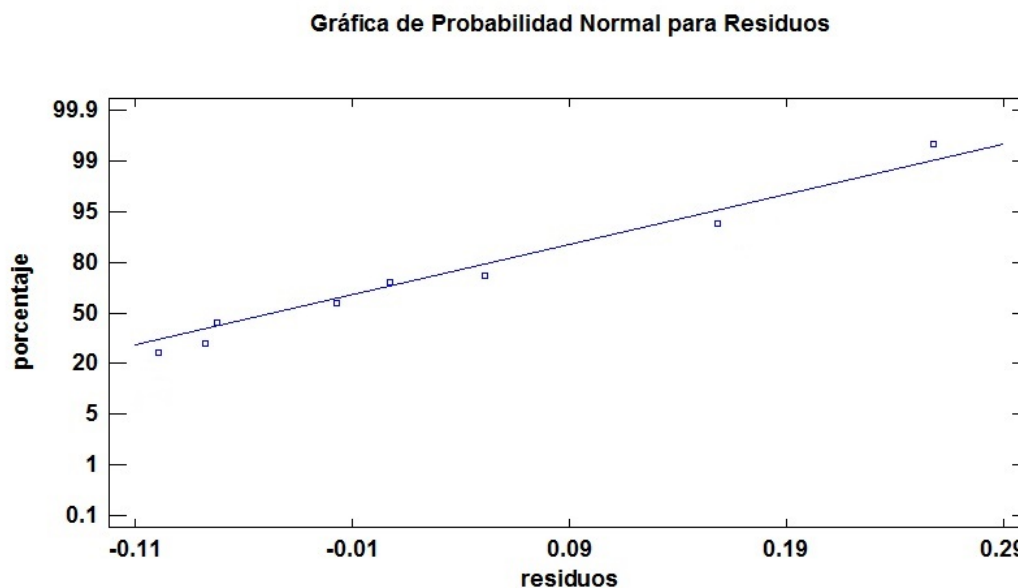
Figura 4-2: a) Gráfico de normalidad correspondiente al ANOVA inicial, b) diagrama de Pareto con los efectos significativos (cribado).

Tabla 4-3: ANOVA mejorado para COP_R en un factorial 2^3

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A: D_i	1.36125	1	1.36125	56.28	0.0017
B: D_o	0.5	1	0.5	20.67	0.0104
C:L	0.0882	1	0.0882	3.65	0.1288
Error total	0.09675	4	0.0241875		
Total (corr.)	2.0462	7			

Para validar el diseño de experimentos se desarrolló un análisis de los residuos, con el fin de comprobar que los resultados provienen de una toma de datos veraz y confiable, teniendo de esta manera la confianza en la variable respuesta obtenida.

En el primer supuesto se considera que los residuos siguen una distribución normal representados en la gráfica de la figura 4-3.

**Figura 4-3:** Gráfico de probabilidad normal para los residuos (supuesto de normalidad).

El segundo supuesto es la homocedasticidad, la cual se verifica representando los residuales vs cada factor de la experimentación en las figuras 4-4 a, b y c, donde se puede observar que no se presenta ningún patrón que indique el no cumplimiento de la igualdad de varianzas.

Por último el supuesto de independencia se verificó graficando el orden de ejecución vs el residuo correspondiente, verificando si el comportamiento es aleatorio a lo largo de la línea horizontal que divide este tipo de gráfico (figura 4-5), donde se observa que no existe ningún patrón que indique la correlación cumpliendo el supuesto de independencia.

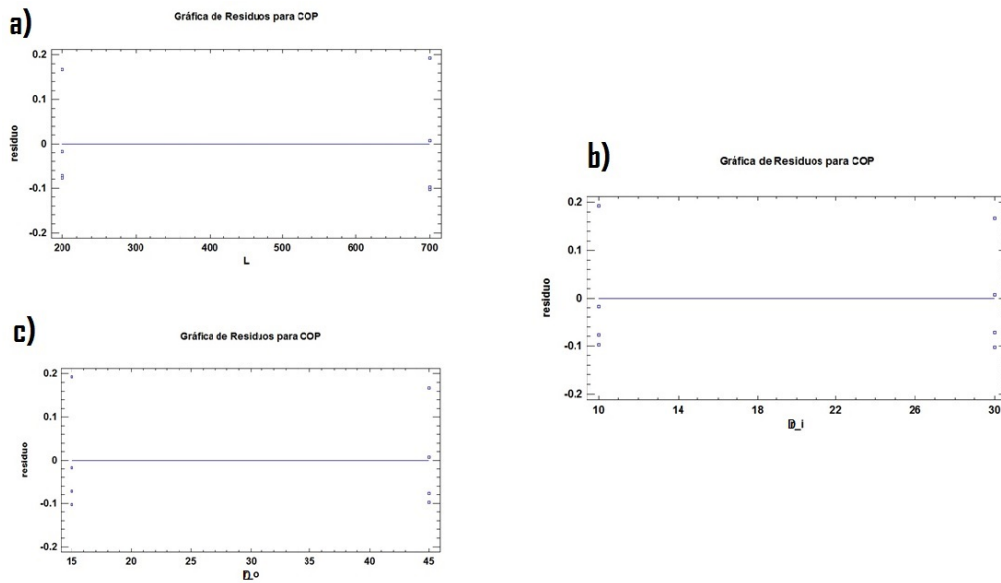


Figura 4-4: Homocedasticidad de: a) residuos vs L , b) residuos vs D_i , c) residuos vs D_o .

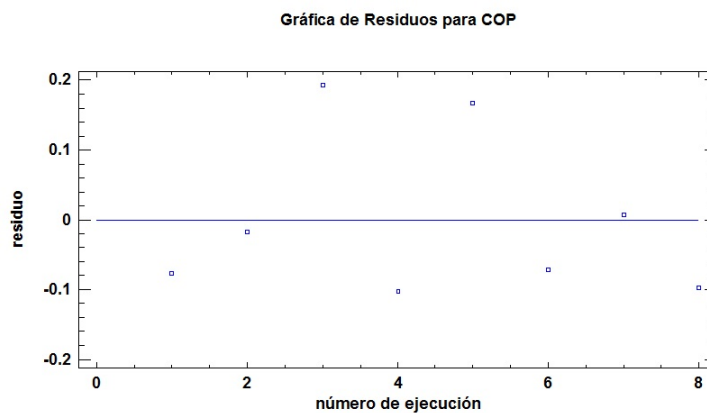


Figura 4-5: Residuos vs orden de ejecución (supuesto de independencia).

Fase III.

Basados en los resultados de la etapa anterior se seleccionaron los factores experimentales diámetro interior D_i y el diámetro exterior D_o . Para determinar las condiciones óptimas de operación del sistema. Se utilizó un diseño de experimentos central compuesto con puntos centrales y estrella alfa, ya que este permite explorar una región de experimentación más amplia para determinar el diseño geométrico del reactor. En la tabla 4-4 se muestra el diseño experimental de esta fase.

Tabla 4-4: Matriz de experimentos para el diseño central compuesto

Corrida Experimental	Bloque	D_i mm	D_o mm	COP_R
M1	1	20.0	30.0	0.14
M2	1	34.1421	30.0	2.24
M3	1	20.0	8.7868	1.03
M4	1	5.85786	30.0	0.35
M5	1	10.0	15.0	0.00
M6	1	20.0	30.0	1.15
M7	1	20.0	30.0	1.15
M8	1	10.0	45.0	0.22
M9	1	20.0	51.2132	0.20
M10	1	30.0	15.0	0.50
M11	1	30.0	45.0	1.14

Posterior a esto se realizó el análisis de varianza (ANOVA) correspondiente para nuestro diseño central compuesto. En la tabla 4-5 se muestra el ANOVA inicial donde se evidencia que la interacción de los factores del diseño no son significativas y se eliminan presentando un nuevo ANOVA en la tabla 4-6, donde se evidencia que el factor con mayor significancia en el diseño experimental es el diámetro interior D_i .

Tabla 4-5: ANOVA inicial para COP_R en un diseño experimental

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A: D_i	2.09394	1	2.09394	5.59	0.0644
B: D_o	0.0123086	1	0.0123086	0.03	0.8633
AA	0.0790739	1	0.0790739	0.21	0.6652
AB	0.0441	1	0.0441	0.12	0.7455
BB	0.277476	1	0.277476	0.74	0.4288
Error total	1.87352	5	0.374704		
Total (corr.)	4.50956	10			

Tabla 4-6: ANOVA mejorado para COP_R en un diseño experimental CCD

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A: D_i	2.09394	1	2.09394	6.97	0.0297
B: D_o	0.0123086	1	0.0123086	0.04	0.8446
AB	0.0441	1	0.0441	0.13	0.7282
Error total	2.40332	8	0.300415		
Total (corr.)	4.50956	10			

Con el objetivo de determinar las condiciones operativas óptimas, es decir, la combinación de niveles de los efectos significativos que maximice el COP_R a partir de las condiciones de diseño del reactor, se presentan los gráficos correspondientes a los efectos significativos (figura 4-6 a y b). Donde se observan las interacciones entre los factores de diseño, para la obtención de un mayor COP_R .

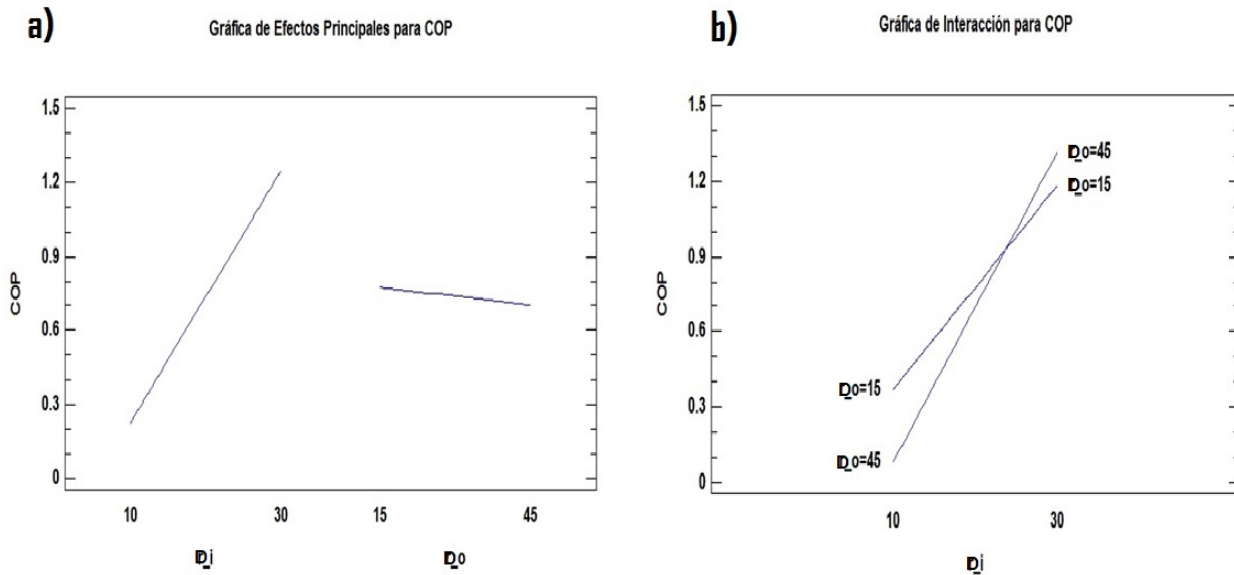


Figura 4-6: a) Efectos principales para COP_R (DCC), b) diagrama de interacciones para COP_R (DCC).

Para validar el análisis estadístico así como la toma de datos y resultados, se verificaron los supuestos distribución normal, donde se observa que los residuos presentan una distribución que se ajusta a la línea de tendencia normal para el ANOVA como se muestra en la figura 4-7.

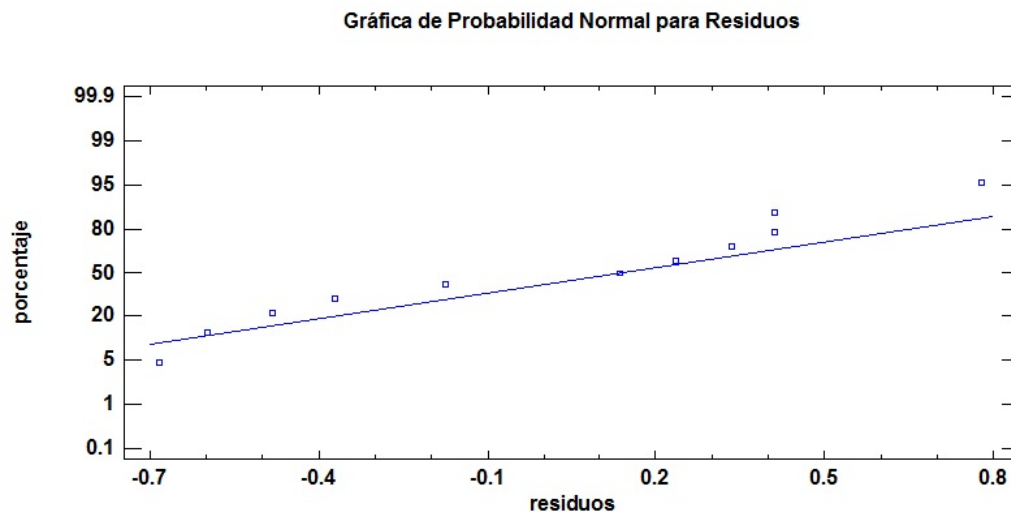


Figura 4-7: Gráfico de probabilidad normal para los residuos (supuesto de normalidad).

El segundo supuesto por evaluar es el de homocedasticidad. Para verificar este supuesto se presentan las figuras 4-8 a y b, mostrando los residuales Vs cada factor experimental, evidenciando que no se presenta ningún patrón que indique el no cumplimiento de la igualdad de varianzas de los factores.

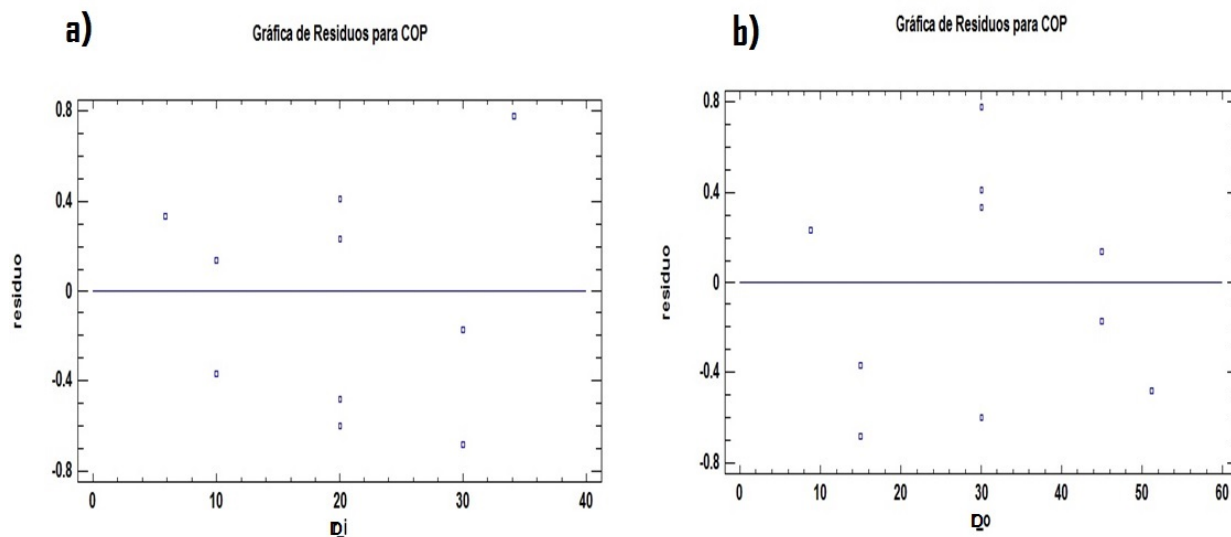


Figura 4-8: Homocedasticidad de residuos Vs D_i (DCC).

La independencia de los residuos se verificó graficando el orden de ejecución contra los residuos. Mostrando que el comportamiento de los puntos graficados es aleatorio cumpliendo

el supuesto de independencia. En la figura 4-9 se observa que no se presenta ningún patrón que indique la falta de independencia de los resultados.

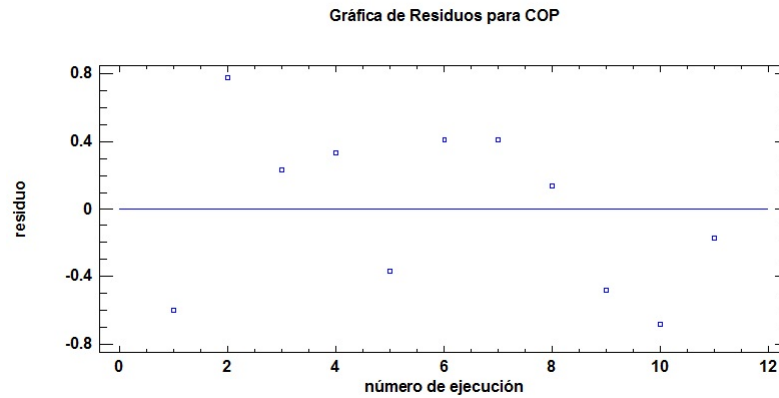


Figura 4-9: Residuos vs orden de ejecución (DCC).

Al comprobar que los supuestos de validación del modelo estadístico son acertados, se procedió a encontrar un punto óptimo de operación para el máximo del COP_R , partiendo de los factores geométricos del tubo con aletas. Se utilizó la herramienta Explore de Statgraphics®[®], para encontrar los niveles óptimos de cada factor sobre la superficie de respuesta generada (figura 4-10).

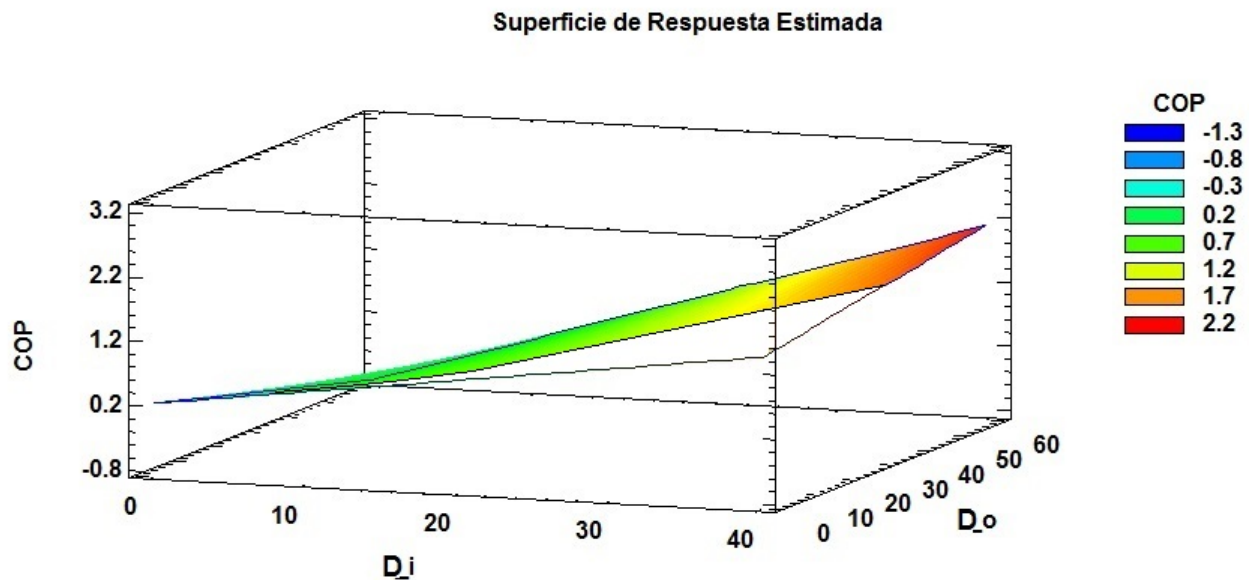


Figura 4-10: Superficie de respuesta estimada.

El análisis estadístico muestra que los diámetros de la tubería y las aletas anulares que favorecen el aumento del COP_R son $D_i = 40$ mm, $D_o = 60$ mm, teniendo en cuenta que el espesor del material adsorbente L , no influye en la variable de respuesta COP_R .

4.2. Construcción del reactor.

4.2.1. Diseño gráfico y selección de materiales del reactor.

Basados en los resultados del diseño de experimentos, donde los diámetros interior y exterior óptimos son $D_i = 40$ mm y $D_o = 60$ mm respectivamente. Debido principalmente a su menor costo, se seleccionaron diámetros comerciales de acero inoxidable. Estas tuberías son capaces de soportar las cargas de presión, corrosión y temperatura generados por los procesos termoquímicos del sistema. Para este caso se seleccionó una tubería de media pulgada de diámetro comercial (22 mm), *schedule* 80, y se generaron aletas de un diámetro de 43 mm *schedule* 80. Lo anterior se observa en las figuras 4-11 y 4-12, que muestran los planos de construcción de la tubería con aletas y la carcasa del reactor.

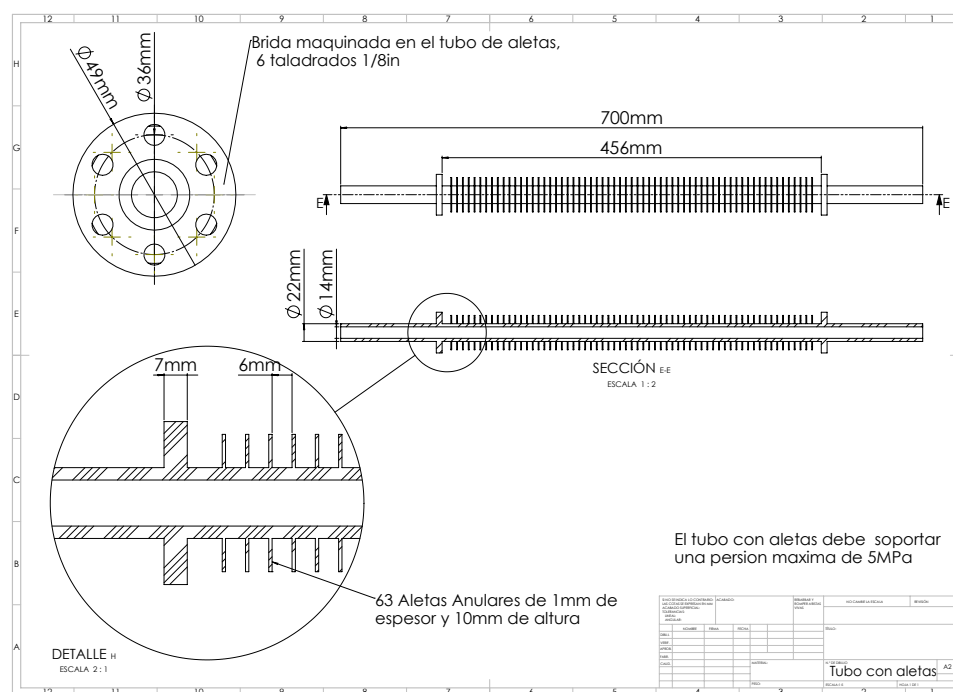


Figura 4-11: Plano de construcción del tubo con aletas.

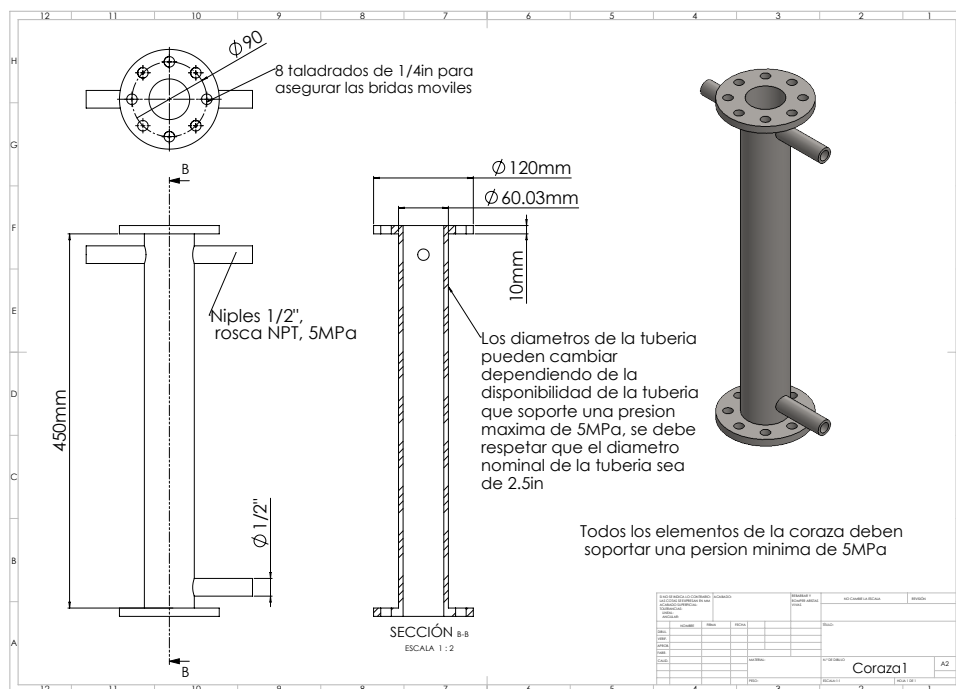


Figura 4-12: Plano de construcción de la carcaza.



Figura 4-13: Elementos contruidos del reactor.

Los componentes se construyeron mediante soldadura TIG, como elementos independientes que se pudieran ensamblar de una manera sencilla para realizar pruebas con diferentes tipos de adsorbente como se muestra en las figuras 4-13 y 4-14.

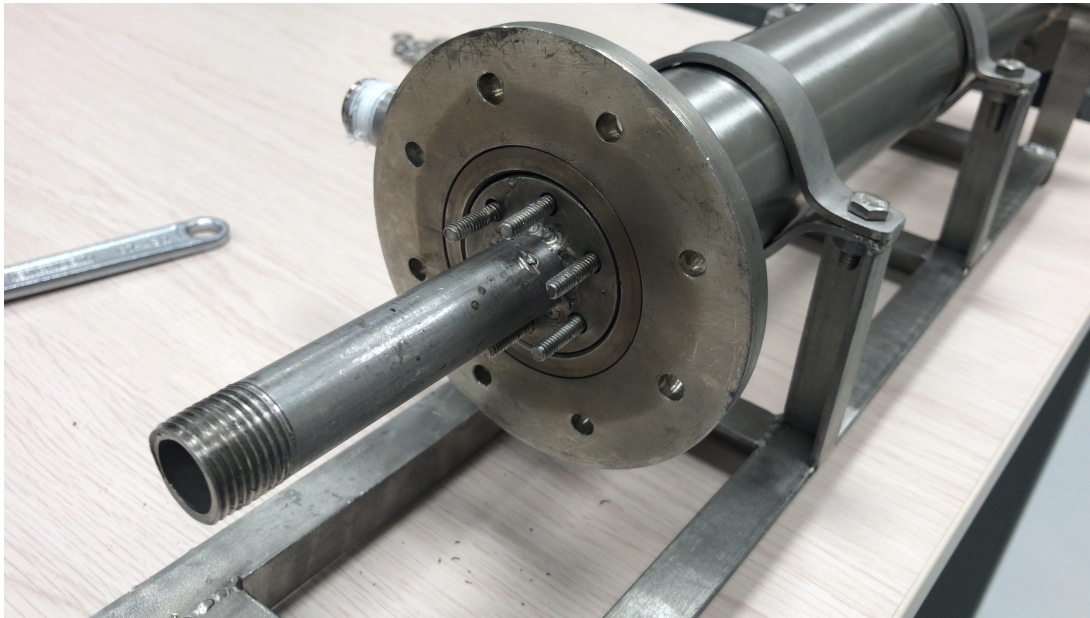


Figura 4-14: Montaje del reactor.

5 Evaluación experimental del sistema.

En este capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos al utilizar el par adsorbente (GE/CA/LiCl) - adsorbato (mezcla $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ al 25 % v/v) en el sistema de refrigeración por adsorción química. Se describen el protocolo experimental, las características del equipo desarrollado, las especificaciones del par de trabajo y el procedimiento que se ha desarrollado en el proceso experimental. Los resultados se presentan para diferentes comportamientos del sistema, en los que la etapa de desorción es impulsada por convección forzada. Las mediciones de las variables térmicas del sistema muestran zonas de alta y baja presión claramente definidas en los ciclos de adsorción-desorción. Los efectos de enfriamiento para el material del par estudiado tienen el comportamiento esperado para la mezcla propuesta.

5.1. Descripción del prototipo.

Se diseñó y construyó un sistema de refrigeración por adsorción química a pequeña escala. El sistema consiste en un reactor con un adsorbente compuesto por grafito expandido, carbón activado, cloruro de litio y mezcla $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ al 25 % v/v utilizada como refrigerante. El ciclo reversible de adsorción y desorción se realiza de acuerdo con la ecuación 5-1.



La plataforma experimental a escala de laboratorio se muestra en la figura **5-1**, los componentes principales son un reactor de adsorción, condensador y evaporador. Estos elementos se encuentran conectados por tubos y válvulas de acero inoxidable que cuentan con la resistencia mecánica necesaria para el funcionamiento seguro del sistema, en las condiciones que exige el amoníaco. El condensador y el evaporador se llenan de amoníaco en distintas etapas del ciclo. Para obtener la condición de baja temperatura en la etapa de desorción, se impulsó agua de circulación a temperatura ambiente en condiciones de laboratorio controladas.



Figura 5-1: Plataforma experimental.

Para la puesta en marcha de la plataforma experimental, se realizó el procedimiento de mezcla del material adsorbente compuesto descrito en la sección 2.1.2. Se tuvieron en cuenta las proporciones experimentales de la mezcla con mayor conductividad térmica (ver tabla 2-7). A la mezcla seleccionada se le realizó el análisis termogravimétrico, con el que fue desarrollada la validación del modelo numérico establecido para diseñar el reactor. Luego de obtener el material adsorbente compuesto se ejecutó la carga dentro del tubo aleteado como se observa en la figura 5-2 a. Al tubo aleteado se le adicionó una malla metálica delgada para garantizar la sujeción del material (figura 5-2 b). Para retirar el agua del material adsorbente y garantizar que éste no contenga humedad, el tubo se calentó dentro de un horno mufla a 120 °C durante 24 horas. Teniendo así el material deshidratado en el tubo de aletas, como se aprecia en la figura 5-2 c. Una vez terminado el proceso de carga y deshidratación del material adsorbente, se ensambló el reactor de la plataforma experimental garantizando su hermeticidad, como se observa en la figura 5-2 d.

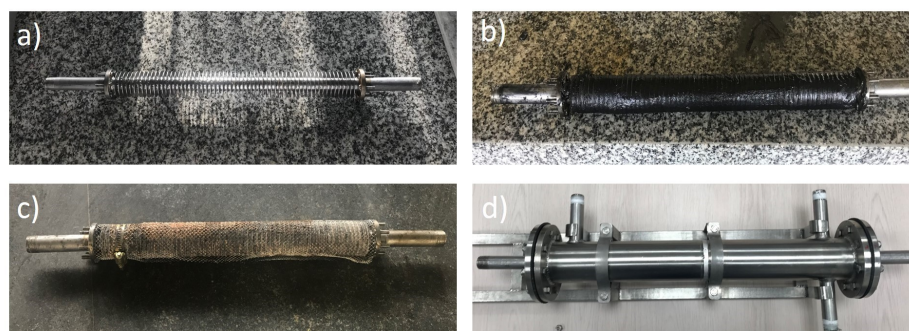


Figura 5-2: a) Tubo con aletas, b) carga del adsorbente, c) malla retenedora del adsorbente, d) ensamble del reactor.

Luego de ensamblar el reactor, se realizó vacío al sistema completo, llevándolo a una presión de vacío de -30 kPa. En este proceso se retiró cualquier rastro de humedad dentro de la plataforma experimental y se pudo verificar la hermeticidad del sistema. La presión de vacío se mantuvo constante por un tiempo de 24 horas, antes de suministrar la carga de refrigerante. Posterior a este procedimiento, el sistema fue cargado con 300 ml de $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ al 25 % v/v.

El equipo utilizado, sus parámetros, las características geométricas y térmicas de la plataforma experimental, y las propiedades del lecho adsorbente se detallan en la tabla 5-1.

Tabla 5-1: Especificaciones de la plataforma experimental.

Especificación	Valores	Unidades	Especificación	Valores	Unidades
Longitud del tubo	700	[mm]	Número de aletas	63	[-]
Radio Interno (r_i)	8.37	[mm]	Conductividad térmica axial del adsorbente	69.7	[W/mK]
Radio base (r_b)	11.5	[mm]	Conductividad térmica radial del adsorbente	5.96	[W/mK]
Radio externo (r_e)	16.5	[mm]	Porosidad del adsorbente	0.69	[-]
Espesor de la aleta (th)	2	[mm]	Densidad aparente del adsorbente	1218	[kg/m ³]
Temperatura del fluido térmico (TF)	341	[K]	Longitud del condensador	1083	[mm]
Conductividad térmica del acero	16.3	[W/mK]	Longitud del evaporador	1100	[mm]
Flujo Volumétrico	1	[L/min]	Masa de adsorbente	0.75	[kg]
Espacio entre aletas	5	[mm]	Masa de refrigerante	0.3	[kg]

5.2. Sistema de adquisición de datos.

La instrumentación utilizada incluye sensores de presión, temperatura, un medidor de caudal para el fluido de trabajo y un sistema para adquisición de datos National Instruments NI cDAQ-9174, con frecuencia de muestreo de un dato por segundo. Se instalaron sensores de temperatura tipo PT100 de resistencia de Platino. Se emplearon transductores piezoeléctricos

como sensores de presión. La figura 5-3 muestra el diagrama esquemático experimental y el sistema de adquisición de datos.

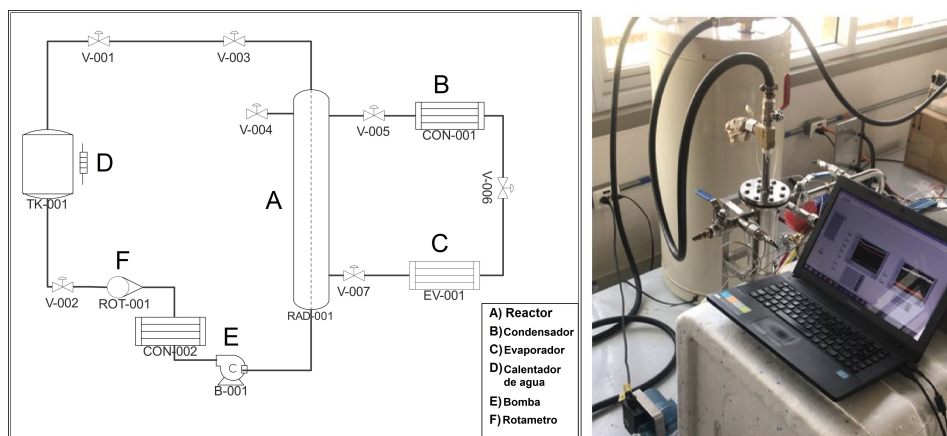


Figura 5-3: Diagrama esquemático experimental y sistema de adquisición de datos.

5.3. Condiciones experimentales.

Durante la fase experimental, se llevaron a cabo mediciones de la temperatura del fluido de trabajo, así como mediciones de la temperatura del reactor, condensador y evaporador. De igual forma, se midió la temperatura de la superficie del evaporador, la temperatura dentro de la caja fría, así como las presiones en el reactor y el evaporador. En la etapa de desorción, se utilizó agua a 67 °C con un flujo de 1 L/min para suministrar calor al lecho adsorbente. Para la etapa de desorción, se utilizó agua a 22 °C con el mismo flujo volumétrico para retirar el calor generado por la reacción exotérmica producto del fenómeno de la adsorción.

5.4. Resultados experimentales.

Mediante un diagrama de Clapeyron se representan las condiciones de intercambio de calor en los procesos que tienen lugar en los sistemas de refrigeración por adsorción química convencionales con ciclos estacionales de una sola etapa. En este diagrama se describen las fases de baja y alta presión que experimenta el sistema. En la figura 5-4 se muestran los resultados de las mediciones experimentales para las pruebas denotadas como M1, M2, M3 y M4. En la desorción, donde se presenta la fase de alta presión, se suministra calor al refrigerante adherido al material adsorbente que está en el reactor. De esta manera se activa la reacción de desorción, impulsando el adsorbato para que se desplace hasta la zona de baja presión, que en este caso es el evaporador. Antes de alojarse en el evaporador, el

refrigerante pasa por el condensador cediendo calor al ambiente reduciendo su presión y temperatura. Una vez el refrigerante completa este proceso, se aloja en el evaporador. En la etapa de adsorción se presenta una fase de baja presión. El evaporador absorbe calor a baja temperatura y tiene lugar la adsorción o evaporación del refrigerante, presentándose la reacción exotérmica de adherencia de las moléculas de refrigerante que retorna nuevamente al material adsorbente en el reactor, completando así el ciclo.

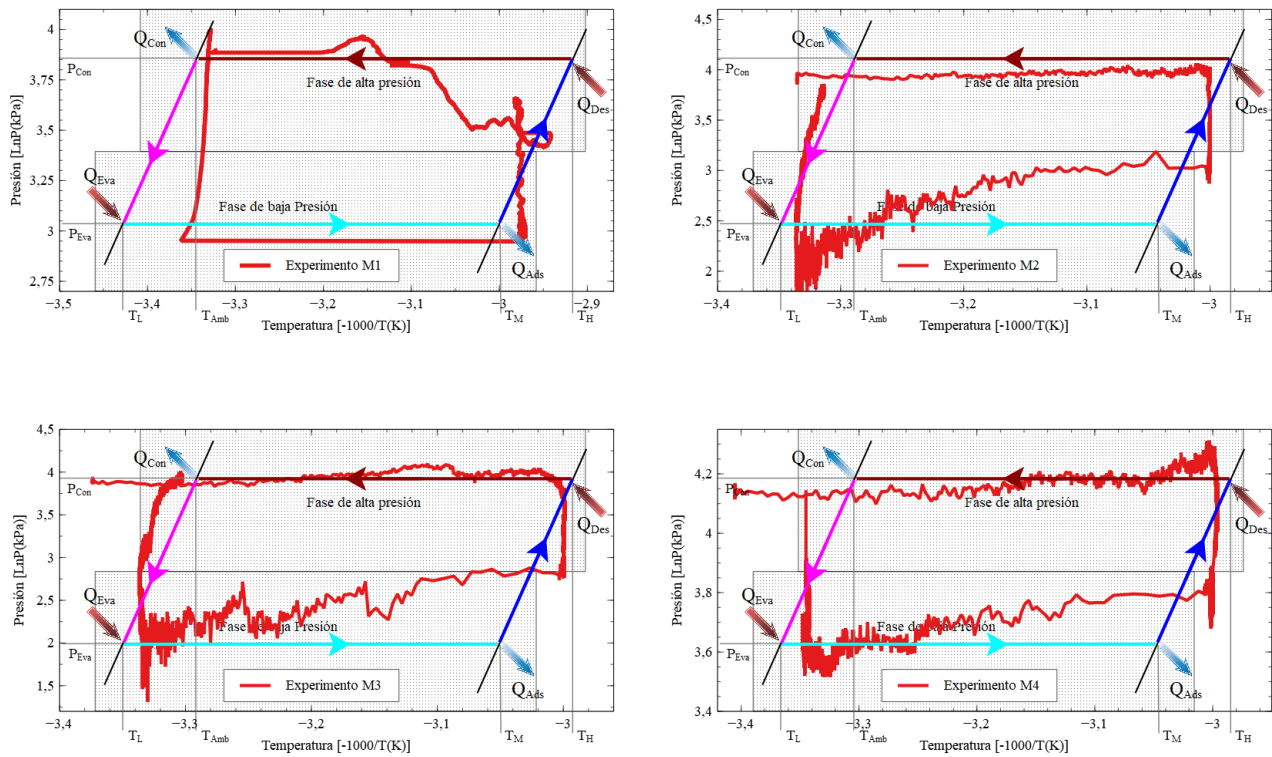


Figura 5-4: Diagramas de Clapeyron para cada prueba.

De acuerdo con la figura 5-4, el material del par adsorbente analizado durante la campaña experimental tiene el comportamiento esperado para los sistemas de enfriamiento por adsorción. Durante las etapas de desorción y adsorción se evidenciaron claramente las zonas de alta y baja presión. Además, generó un efecto de enfriamiento en la caja fría con los cambios de temperatura esperados para el refrigerante disponible.

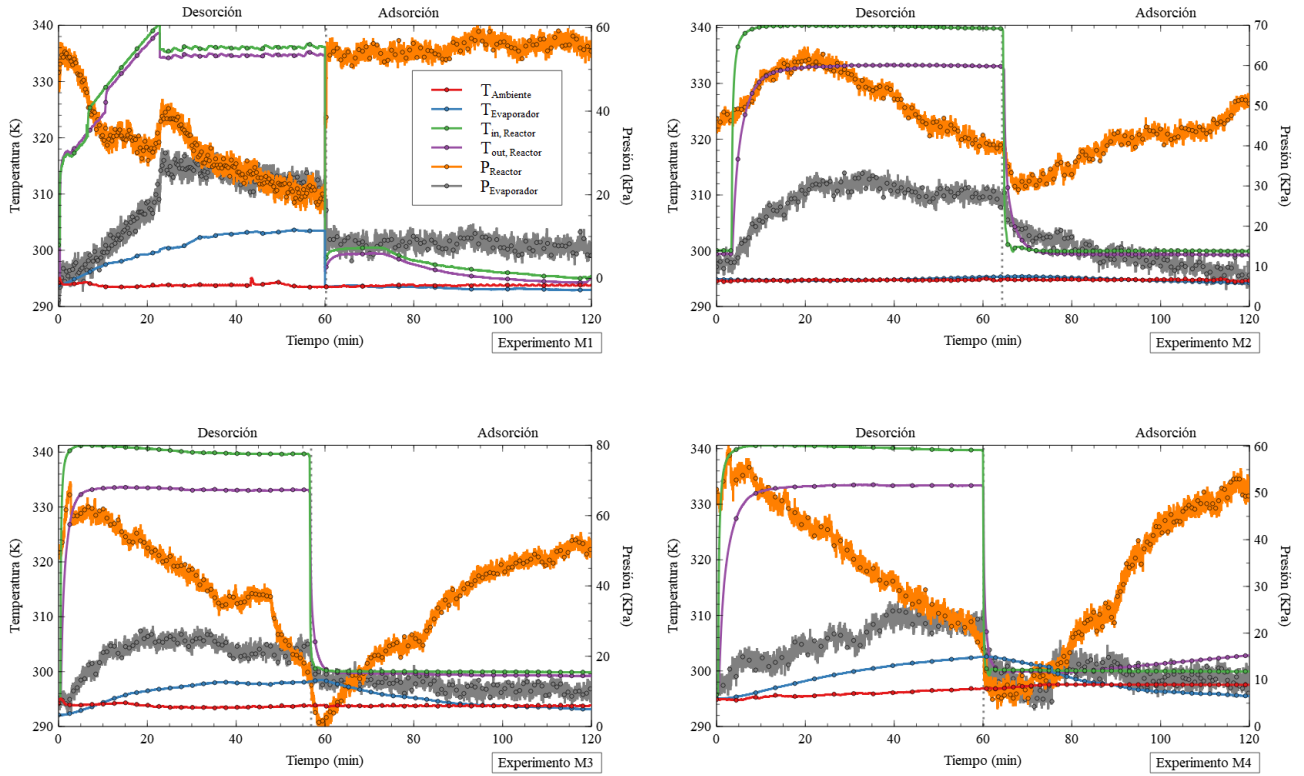


Figura 5-5: Mediciones experimentales de presión y temperatura del reactor.

Como se observa en la figura 5-5, durante el inicio de la etapa de desorción, las presiones del reactor se encuentran en torno a 60 kPa. El evaporador se encuentra alrededor de 0 kPa a temperatura ambiente. Las presiones del sistema tienden a igualarse durante los primeros 30 minutos, tendencia que continúa durante el tiempo restante de la etapa. Al transcurrir 60 minutos, en algunos casos experimentales la presión del reactor y la presión del evaporador se igualan en aproximadamente 30 kPa. Posteriormente, al iniciar la etapa de adsorción se observa que una vez se induce fluido de trabajo a temperatura ambiente en el reactor, las presiones tanto del reactor como del evaporador tienden a volver a su estado inicial. También se midieron las temperaturas ambiente y del evaporador, donde se pudo estimar que la temperatura del evaporador fue menor que la temperatura del ambiente generando efecto frigorífico.

6 Indicadores de desempeño del sistema.

El desempeño de los sistemas de refrigeración por adsorción se ve afectado por diferentes parámetros. Entre ellos, el tipo de material adsorbente, el adsorbato, el diseño de los componentes del sistema y las condiciones de operación. Sin embargo, la eficiencia de los sistemas de refrigeración por adsorción química depende en gran manera de la velocidad de transferencia de calor del lecho y de las limitaciones de transferencia de masa. Las resistencias de transferencia de masa no solo se deben al flujo de gas a través del lecho (flujo entre partículas), sino también a la transferencia de gas entre las fases gaseosa y sólida. Para estimar la eficiencia de estos sistemas se utilizan indicadores como el coeficiente de desempeño y la potencia específica de refrigeración.

6.1. Coeficiente de desempeño (COP).

Uno de los indicadores de eficiencia más importantes y representativos de los sistemas de refrigeración es el coeficiente de desempeño (COP por sus siglas en inglés). Determinar el COP de los ciclos experimentales se logra con la ecuación 6-1 (Kiplagat *et al.*, 2013):

$$\text{COP} = \frac{Q_{\text{Ev}}}{Q_{\text{Des}}} \quad (6-1)$$

Donde Q_{Des} es el calor de desorción y está dado por la ecuación 6-2 (Kiplagat *et al.*, 2013):

$$Q_{\text{Des}} = \sum_{i=0}^{t_c/2} \dot{m}_{\text{Des}} C_{p_{H_2O}} (T_{\text{Des,in}} - T_{\text{Des,out}})_i \quad (6-2)$$

En esta ecuación \dot{m} y C_p son el flujo másico y el calor específico del fluido de trabajo (agua), respectivamente. t_c es el tiempo del ciclo. Los subíndices in y out indican la entrada y salida del fluido de trabajo. Para determinar el calor de evaporación Q_{Ev} , se tiene en cuenta que el intercambiador de calor del evaporador es un tubo liso que esta expuesto al aire, por lo que se propone la ecuación 6-3 (Kiplagat *et al.*, 2013):

$$Q_{\text{Ev}} = \sum_{i=0}^{t_c/2} hA (T_{\text{Ev,out}} - T_{\text{Ev,in}})_i \quad (6-3)$$

A y h son el área exterior del tubo y el coeficiente convectivo entre el aire y el tubo, respectivamente. h está descrito por la ecuación 6-4, Ev y Des denotan las etapas de adsorción y desorción respectivamente. Para determinar el coeficiente convectivo h , se utilizan las correlaciones de Nusselt (Nu) para la disposición de tubos en forma de serpentín, dadas por la ecuación 6-5, descrita y probada por Corcione M. (2004).

$$h = \frac{k}{D} Nu \quad (6-4)$$

$$Nu_a = Ra^{0.235} \{0.292 \ln[(S/D)^{0.4} \times N^{-0.2}] + 0.47\} \quad (6-5)$$

Para,

$$2 \leq N \leq 5, 5 \times 10^2 \leq Ra \leq 5 \times 10^3, S/D \leq 10 - \log(Ra)$$

Donde S es la separación entre tubos, N el número de tubos y D el diámetro de los tubos (figura 6-1). Ra es el número de Rayleigh, que está dado por la ecuación 6-6.

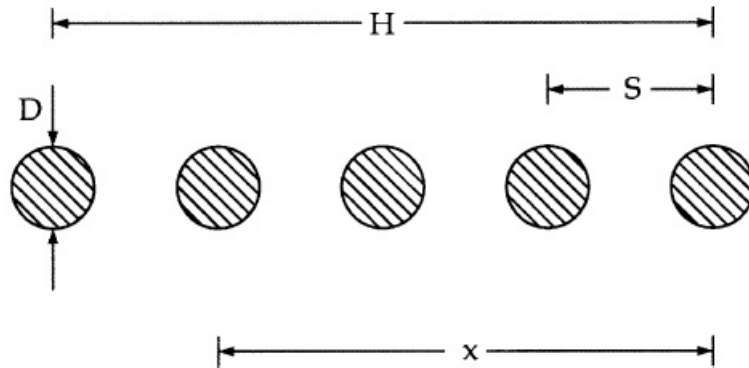


Figura 6-1: Diagrama de variables para la correlación de Nu en serpentines (Corcione M. 2004).

$$Ra = Gr \cdot Pr = \frac{g \rho^2 D_h^3 \beta^* C_p (T_\infty - T_{Sup})}{\mu k} \quad (6-6)$$

6.2. Potencia específica de refrigeración (SCP)

La potencia específica de refrigeración (SCP por su siglas en inglés), es el parámetro con el cual se estima la capacidad de producción de efecto frigorífico. Este cálculo se basa en la cantidad de adsorbente adsorbido durante la etapa de adsorción del ciclo. El SCP se encuentra dado por la ecuación 6-7:

$$SCP = \frac{Q_{Ads}}{30 \times t_c} \quad (6-7)$$

Los resultados experimentales del coeficiente de desempeño promedio (\overline{COP}) y la potencia específica de refrigeración promedio (\overline{SCP}) obtenidos, se muestran en la tabla 6-1.

Tabla 6-1: Coeficiente de desempeño promedio (\overline{COP}) y potencia específica de refrigeración promedio (\overline{SCP}), obtenidos en las diferentes condiciones experimentales.

Corridas experimentales.	(\overline{COP}).	(\overline{SCP}) (W/kg).
M1	0.119	8.749
M2	0.081	12.75
M3	0.072	11.21
M4	0.091	12.05

En la figura 6-2, se representan el coeficiente de desempeño y la potencia específica de refrigeración. Durante el ciclo de refrigeración completo se observa que el desempeño del sistema, al igual que la potencia específica de refrigeración, presentan un aumento significativo durante los primeros minutos del ciclo. Es en esos instantes donde se observa el mayor cambio de presión en el evaporador.

Aunque en la literatura no se encuentran resultados experimentales con el par de trabajo utilizado en este estudio, a partir de los valores de COP y SCP obtenidos se observó que el adsorbente compuesto tiene potencial para su aplicación en sistemas de refrigeración por adsorción impulsados por fuentes de calor de bajo grado. Los resultados experimentales muestran que el par utilizado logra que el sistema alcance valores del \overline{COP} entre 0.024 y 0.127, y del COP_{max} de 0.175. Así como potencia específica de refrigeración promedio entre 2.937 y 16.65, y SCP_{max} de 25 W/kg.

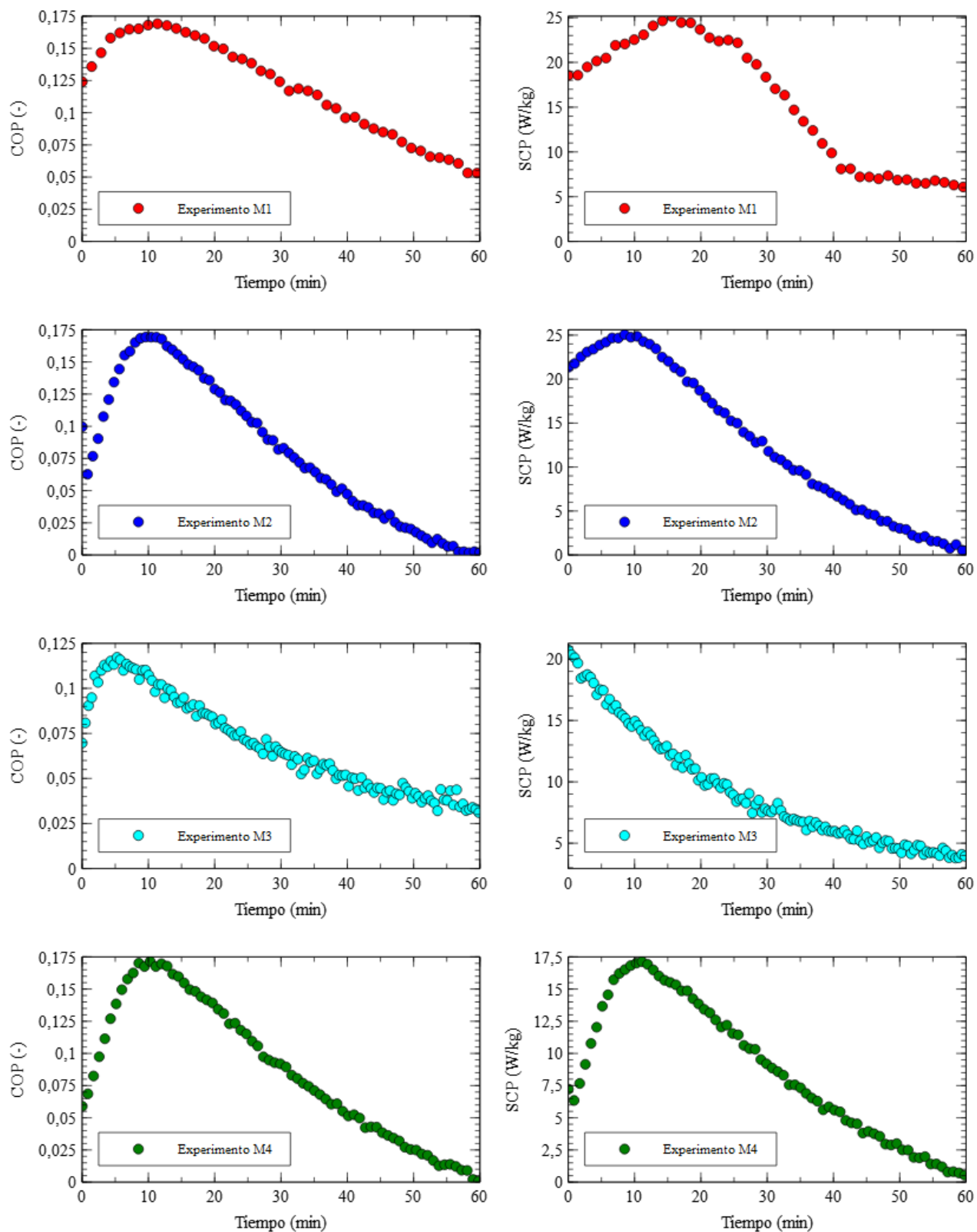


Figura 6-2: COP y SCP a lo largo del tiempo de la prueba.

7 Conclusiones y recomendaciones para trabajo futuro.

7.1. Conclusiones.

En este trabajo se realizó la evaluación de un sistema de refrigeración por adsorción química usando el par adsorbente (GE/CA/LiCl) - adsorbato (mezcla $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ al 25 % v/v). Se desarrolló un modelo no estacionario del lecho adsorbente para diseñar el reactor de lecho fijo, se construyó un prototipo real a escala de laboratorio y se realizaron pruebas experimentales para evaluar el efecto de refrigeración del par propuesto y analizar los principales indicadores de desempeño.

Se realizó un estudio que permitió obtener una mezcla del material compuesto capaz de optimizar las propiedades termofísicas del material. Éstas son la porosidad y las conductividades radial y axial del lecho adsorbente. Los resultados experimentales mostraron que tanto la porosidad como la conductividad térmica están influenciadas por la proporción en masa de grafito expandido dentro de la mezcla, así como por su tamaño de partícula y la presión de compactación. Las muestras de material compuesto diseñadas con una mayor proporción de carbón activado, elaboradas con malla 80 compactadas a una presión de 8 MPa, presentan las porosidades más altas. Asimismo, como se observa en las superficies ternarias, los bloques de material compuesto con el nivel más bajo en la proporción de carbón activado presentan valores de mayor conductividad térmica axial y radial, con tamaños de partícula malla 80. Esto sugiere que, para potenciar sus propiedades, el material compuesto adsorbente debe ser elaborado con partículas de mayor tamaño.

Debido a la naturaleza politrópica de los materiales adsorbentes compuestos, se encontró que la conductividad térmica axial en promedio es 10 veces mayor que la conductividad térmica radial. Sin importar el tamaño de partícula o las proporciones en masa de los componentes de la mezcla. Es de resaltar que las muestras de material compuesto elaboradas con menor presión de compactación presentaron mayor conductividad térmica tanto axial como radial. Sin embargo, la conductividad térmica axial es mayor cuando el tamaño de partícula es malla 80 (partículas más grandes) y la conductividad térmica radial aumenta con malla

200 (partículas más pequeñas). La densidad aparente se ve afectada con el aumento de la proporción en masa del carbón activado debido a su naturaleza porosa. Además, este material adsorbente compuesto presenta poca variación en su conductividad térmica a diferentes temperaturas.

De los resultados experimentales, es posible concluir que el prototipo experimental y el material adsorbente pueden producir el efecto frigorífico produciendo una SCP_{max} de 25 W/kg. El bajo valor de SCP_{max} alcanzado se debe a la pequeña cantidad de amoníaco en la solución, que limita la capacidad de refrigeración. Cuando se usa el par adsorbente (GE/CA/LiCl) - adsorbato (mezcla NH_3/H_2O al 25 % v/v), el sistema se comporta según lo esperado en la teoría de Clapeyron.

Cuando la temperatura del reactor se estabiliza en aproximadamente 67 °C, las presiones en todo el sistema se igualan durante la etapa de desorción. Durante la etapa de adsorción, en la condición forzada, el proceso de transferencia de masa se aceleró generando un salto de presión en un periodo corto. Esta condición es ideal para los sistemas que funcionan con una fuente de calor residual, donde se puede implementar reactores que funcionen en paralelo y que maximicen la utilización de estos residuos energéticos.

Gracias al modelo no estacionario propuesto y los resultados experimentales obtenidos con el diseño del prototipo, es posible generar diseños de reactores de adsorción con una mayor mayor escala, minimizando los costos de experimentación al servir como pre-evaluador de la tecnología. Esto sería particularmente útil en sistemas que se puedan implementar fuentes de energía con bajas temperaturas, como el calor residual proveniente de procesos industriales. El prototipo experimental seguirá siendo una herramienta útil para analizar nuevos pares en este tipo de sistemas.

Los resultados experimentales del sistema muestran que el equipo y el material adsorbente tienen la capacidad de generar efecto frigorífico. Esto es por los cambios de presión y temperatura del evaporador, que son soportados con los resultados del coeficiente de operación y la potencia específica de refrigeración. Obteniendo experimentalmente un coeficiente de operación máximo de 0.17 y una potencia específica de refrigeración máxima de 25 W/kg.

Dado que los resultados experimentales obtenidos con el par utilizado muestran potencial de efecto frigorífico, se puede concluir que el uso de la tecnología es viable utilizando un adsorbato cuya concentración de amoníaco sea mayor a la utilizada en este trabajo; mejorando las condiciones de la reacción de adsorción.

7.2. Recomendaciones para trabajo futuro.

Se recomienda realizar la evaluación del reactor con el adsorbente propuesto y como adsorbato utilizar amoníaco con un grado mayor al utilizado. Para ello se debe buscar la forma de adquirir los permisos para utilizar este reactivo, que se encuentra restringido por las autoridades colombianas para su uso en un grado superior al 25 % de solución en agua.

Para conocer los efectos de las cargas térmicas, químicas y mecánicas que se ejercen sobre el material adsorbente compuesto, se recomienda realizar un análisis de degradación, con el fin de estimar la vida útil del material adsorbente dentro de este sistema de refrigeración por adsorción química.

Para tener una mejor estimación de la energía absorbida por el evaporador durante la etapa de adsorción, se recomienda diseñar este componente del equipo experimental como un intercambiador de calor de tubo y coraza, para cuantificar el delta de temperatura en un fluido de trabajo que permita una mejor estimación de los coeficientes de desempeño del equipo experimental.

8 Bibliografía.

Abdulagatov, I. Azizov, N. (2006). *Densities and apparent molar volumes of concentrated aqueous LiCl solutions at high temperatures and high pressures*. Chemical Geology, 1(2), 22-41. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.11.010>

Aristov, I. (2013). *Challenging offers of material science for adsorption heat transformation: A review*. Applied Thermal Engineering, 50(2), 1610-1618. <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2011.09.003>

ASTM-C136. (2006). *Standard Test Method for Sieve Analysis of Fine and Coarse Aggregates*. Annual Book of ASTM Standards, 1-5. <https://doi.org/10.1520/C0136>

ASTM-C177-13. (2014). *Standard Test Method for Steady-State Heat Flux Measurements and Thermal Transmission Properties by Means of the Guarded-Hot-Plate*. Annual Book of ASTM Standards, 1-23. <https://doi.org/10.1520/C0177-13.2>

Bao, H. Wang, R. Oliveira, R. Li, T. (2012). *Resorption system for cold storage and long-distance refrigeration*. Applied Energy, 93(1), 479-487. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.12.022>

Buchter, F. Dind, Ph. Pons, M. (2003). *An experimental solar-powered adsorptive refrigerator tested in Burkina-Faso*. International Journal of Refrigeration, 26(1), 79 -86. [https://doi.org/10.1016/S0140-7007\(02\)00018-X](https://doi.org/10.1016/S0140-7007(02)00018-X)

Cabeza, L. Solé, A. Barreneche, C. (2017). *Review on sorption materials and technologies for heat pumps and thermal energy storage*. Renewable Energy, 110(1), 3-39. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.09.059>

Carmona, M. Pérez, E. Palacio, M. (2019). *Experimental evaluation of porosity, axial and radial thermal conductivity, of an adsorbent material composed by mixture of activated carbon, expanded graphite and lithium chloride*. Applied Thermal Engineering, 150(3), 456-463. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2019.01.021>

- Carmona, M. Pérez, E. yepes, J. Villalobos, S. (2019). *Experimental Study on a Chemisorption Refrigeration System Prototype Using Expanded Graphite/Activated Carbon/Lithium Chloride-Ammonia Working Pair in a Solution of 25 % NH₃*. Materials Science Forum, 947(3), 52-57. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.947.52>
- Cengel, Y. A., & Ghajar, A. J. (2011). *Transferencia de calor y masa, fundamentos y aplicaciones*: Yunus A. Cengel y Afshin J. Ghajar (4a. ed.-.). México D.F.: McGraw Hill.
- Chahbani, M. Labidi, J. Paris, J. (2004). *Modeling of adsorption heat pumps with heat regeneration*. Applied Thermal Engineering, 24(2), 431-447. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2003.08.012>
- Cheng, F. Wen, R. Huang, Z. Fang, M. Liu, Y. Wu, X. Min, X. (2017). *Preparation and analysis of lightweight wall material with expanded graphite (EG)/paraffin composites for solar energy storage*, Applied Thermal Engineering. 120(6), 107-114. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.03.129>
- Consorcio Bariloche BRP. (2007). *Estratégica del plan de uso racional de energía y de fuentes no convencionales de energía 2007 2025*. Fundación Bariloche, 1-324
- Corcione, M. (2005). *Correlating equations for free convection heat transfer from horizontal isothermal cylinders set in a vertical array*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 48(17), 3660-3673. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2005.01.010>
- Critoph, R. (1994). *An ammonia carbon solar refrigerator for vaccine cooling*. Renewable Energy, 5(4), 502-508. [https://doi.org/10.1016/0960-1481\(94\)90424-3](https://doi.org/10.1016/0960-1481(94)90424-3)
- Critoph, R. Tamainot-Telto, Z. Munyebvu, E. (1997). *Solar sorption refrigerator*. Renewable Energy, 12(4), 409-417. [https://doi.org/10.1016/S0960-1481\(97\)00067-0](https://doi.org/10.1016/S0960-1481(97)00067-0)
- Critoph, R. (2012). *Solid sorption cycles: A short history*. International Journal of Refrigeration, 35(3), 490-493. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2012.02.007>
- Dai, Y. Sumathy, K. (2003). *Heat and mass transfer in the adsorbent of a solar adsorption cooling system with glass tube insulation*. Energy, 28(14), 1511-1527. [https://doi.org/10.1016/S0360-5442\(03\)00128-2](https://doi.org/10.1016/S0360-5442(03)00128-2)

-
- Delorme, M. Six, R. (2005). *La Climatisation solaire*. Commission européenne, <https://www.raee.org>, 001-032
- Demir, H. Mobedi, M. Ulku, S. (2009). *Effects of porosity on heat and mass transfer in a granular adsorbent bed*. International Communications in Heat and Mass Transfer, 36(4), 372-377. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2009.01.008>
- Deng, J. Wang, R. Han, G. (2011). *A review of thermally activated cooling technologies for combined cooling, heating and power systems*. Progress in Energy and Combustion Science, 37(2), 172-203. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2010.05.003>
- Douglas A. Skoog, D. West, F. Holler, J. (2015). *Fundamentos de Química Analítica*. Cengage Learning Editores, 1-38. ISBN: 978-607-519-377-9
- Douss, N. Meunier, F. (1988). *Effect of operating temperatures on the coefficient of performance of active carbon-methanol systems*. Heat Recovery Systems and CHP, 8 (5), 383-392. [https://doi.org/10.1016/0890-4332\(88\)90042-7](https://doi.org/10.1016/0890-4332(88)90042-7)
- Fayazmanesh, K. Salari, S. Bahrami, M. (2017) *Effective thermal conductivity modeling of consolidated sorption composites containing graphite flakes*. International Journal of Heat and Mass Transfer. 115(1) 73-79. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.07.020>
- Fernández, P. (2003). *Ingeniería térmica y de fluidos*. 26(1), 1-200. <http://es.pfernandezdiez.es/>. Visitado Junio de 2018
- Gonzalez, M. (2006). *Refrigeración solar por adsorción con sistema de captación CPC: experimentos y modelo*. Universidad de Burgos, 1-207. ISBN: 978-84-96394-66-7
- Han, J. Cho, K. Lee, K. Kim, H. (1998). *Porous graphite matrix for chemical heat pumps*. Carbon, 36(12), 1801-1810. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00150-X](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00150-X)
- Han, J. Lee, K. (2001). *Gas permeability of expanded graphite-metallic salt composite*. Applied Thermal Engineering, 21(1), 453-463. [https://doi.org/10.1016/S1359-4311\(00\)00056-9](https://doi.org/10.1016/S1359-4311(00)00056-9)
- Hassan, H. Mohamad, A. (2012). *A review on solar-powered closed physisorption cooling systems*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16(5), 2516-2538. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2012.02.068>

Hassan, H. Mohamad, A. Al-Ansary, H. (2012). *Development of a continuously operating solar-driven adsorption cooling system: Thermodynamic analysis and parametric study*. Applied Thermal Engineering, 48(1), 332-341. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2012.04.040>

Heber Green. (1908) *Studies on the viscosity and conductivity of some aqueous solutions. Part I. Solutions of sucrose, hydrogen chloride, and lithium chloride* J. Chem. Soc. Trans, 1(1), 2023-2048.

Huang, H. Wu, G. Yang, J. Dai, Y. Yuan, W. Lu, H. (2004). *Modeling of gas-solid chemisorption in chemical heat pumps*. Separation and Purification Technology, 34(1), 191-200. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(03\)00192-8](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(03)00192-8)

Incropera, F. P., Lavine, A. S., Bergman, T. L., & DeWitt, D. P. (2007). *Fundamentals of heat and mass transfer*. Wiley.

Jiang, L. Wang, L. Wang, R. (2014). *Investigation on thermal conductive consolidated composite CaCl₂ for adsorption refrigeration*. International Journal of Thermal Sciences, 81(1), 68-75. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2014.03.003>

Kanzaka, M. Iwabuchi, M. Aoki, Y. and Ueda, S. (1989). *Study on heat transfer characteristics of pin finned plate type heat exchangers*. Heat Transfer-Philadelphia, 85, 306-311.

Kim, D. Infante Ferreira, C. (2008). *Solar refrigeration options - a state-of-the-art review*. International Journal of Refrigeration, 31(1), 3-15. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2007.07.011>

Kiplagat, J. Wang, R. Oliveira, R. Li, T. (2010). *Lithium chloride - Expanded graphite composite sorbent for solar powered ice maker*. Solar Energy, 84(9), 1587-1594. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2010.06.014>

Kiplagat, J. Wang, R. Oliveira, R. Li, T. Liang, M. (2013). *Experimental study on the effects of the operation conditions on the performance of a chemisorption air conditioner powered by low grade heat*. Applied Energy, 103(1), 571-580. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.10.025>

Kuwagaki, T. Meguro, J. Tatami, K. Komeya, and K. Tamura. (2003). *An improvement*

-
- of thermal conduction of activated carbon by adding graphite* J. Mater. Sci, 38(15), 3279-3284.
- Li, G. Qian, S. Lee, H. Hwang, Y. Radermacher, R. (2014). *Experimental investigation of energy and exergy performance of short term adsorption heat storage for residential application*. Energy, 65(1), 675-691. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.12.017>
- Li, M. Sun, C.J. Wang, R.Z. Cai, W.D. (2012). *Development of no valve solar ice maker*. Applied Thermal Engineering, 24(1), 865-872. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2003.10.002>
- Li, T. Wang, R. Kiplagat, J. (2013). *A target-oriented solid-gas thermochemical sorption heat transformer for integrated energy storage and energy upgrade*. AIChE Journal, 59(4), 1334-1347. <https://doi.org/10.1002/aic.13899>
- Li, T. Wang, R. Li, H. (2014). *Progress in the development of solid-gas sorption refrigeration thermodynamic cycle driven by low-grade thermal energy*. Progress in Energy and Combustion Science, 40(1), 1-58. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2013.09.002>
- Li, T. Xu, J. Yan, T. Wang, R. (2016). *Development of sorption thermal battery for low-grade waste heat recovery recovery and combined cold and heat energy storage*. Energy, 107(1), 347-359. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.03.126>
- Mauran, S. Paades, P. Haridon, F. (1993). *Heat and mass transfer in consolidated reacting beds for thermochemical systems*. Heat Recovery Systems and CHP, 13(4), 315- 319. [https://doi.org/10.1016/0890-4332\(93\)90055-Z](https://doi.org/10.1016/0890-4332(93)90055-Z)
- Medini, N. Marmottant, B. El Golli, S. Grenier, Ph (1991). *Etude d'une machine solaire autonome a fabriquer de la glace* Study of a package solar ice maker. International Journal of Refrigeration, 14(6), 363-367. [https://doi.org/10.1016/0140-7007\(91\)90034-E](https://doi.org/10.1016/0140-7007(91)90034-E)
- Meunier, F. (1993). *Solid sorption: An alternative to CFCs*. Heat Recovery Systems & CHP, 13(4), 289-295. [https://doi.org/10.1016/0890-4332\(93\)90051-V](https://doi.org/10.1016/0890-4332(93)90051-V)
- Menard, X. Py, and N. Mazet. (2005). *Activated carbon monolith of high thermal conductivity for adsorption processes improvement Part A : Adsorption step*. Chem. Eng. Process., 44(1), 1029-1038.
- Mitra, S. Muttakin, M. Thu, K. Baran, B. (2018). *Study on the influence of adsorbent particle*

size and heat exchanger aspect ratio on dynamic adsorption characteristics. Applied Thermal Engineering, 133(1), 764-773. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.01.015>

Oliveira, R. Wang, R. Wang, C. (2007). *Evaluation of the cooling performance of a consolidated expanded graphite-calcium chloride reactive bed for chemisorption icemaker*. International Journal of Refrigeration, 30(1), 103-112. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2006.08.003>

Oliveira, R. Wang, R. Kiplagat, J. Wang, C. (2009). *Optimal placement of d resorption systems and for chemisorption air conditioners driven by low generation temperature*. Renewable Energy, 34(12), 2757-2764. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2009.05.016>

Pérez, E. (2009). *Instituto De Planificación Y Promoción De Soluciones Energéticas Para Las Zonas No Interconectadas*. 2008 IEEE/PES Transmission and Distribution Conference and Exposition: Latin America, 1-5. <https://www.minminas.gov.co/documents/10180/742159/09C-SolucionesEnergeticasZNI-IPSE.pdf/2871b35d-eaf7-4787-b778-ee73b18dbc0e>

Ramesh K. Shah and Dusan P. Sekulic. (2003). *Fundamentals of Heat Exchanger Design*. John Wiley & Sons, Inc, 1-972. ISBN: 0471321710

Sánchez, C. (2012). *Modelagem e simulacao do reator de um sistema de climatizacao por adsorcao quimica*. Universidade federal de santa catarina, 1-158

Sarbu, I. Sebarchievici, C. (2015). *General review of solar-powered closed sorption refrigeration systems*. Energy Conversion and Management, 105(1), 403-422. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.07.084>

Spiteri, R. Ruuth, S. (2002). *A New Class of Optimal High-Order Strong-Stability-Preserving Time Discretization Methods*. SIAM Journal on Numerical Analysis, 40(2), 469-491. <https://doi.org/10.1137/S0036142901389025>

Srivastava, N. Eames, I. (1998). *A review of adsorbents and adsorbates in solid-vapour adsorption heat pump systems*. Applied Thermal Engineering, 18(9), 707-714. [https://doi.org/10.1016/S1359-4311\(97\)00106-3](https://doi.org/10.1016/S1359-4311(97)00106-3)

Sumathy, K. Zhongfu, Li. (1999). *Experiments with solar-powered adsorption ice-maker*. Renewable Energy, 16(1), 704-707. [https://doi.org/10.1016/S0960-1481\(98\)00256-0](https://doi.org/10.1016/S0960-1481(98)00256-0)

-
- Tautiva, C. Cadena, A. (2008). *Optimal placement of distributed generation on distribution networks*. 2008 IEEE/PES Transmission and Distribution Conference and Exposition: Latin America, <https://doi.org/10.1109/TDC-LA.2008.4641762>
- Tian, B. Jin, Z. Wang, L. Wang, R. (2012). *Permeability and thermal conductivity of compact chemical and physical adsorbents with expanded natural graphite as host matrix*. International Journal of Heat and Mass Transfer. 55(15-16). 4453-4459. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2012.04.016>
- Timmermann, E. (2006). *Termodinámica de isothermas de sorción*. (versión 1.2). FI - UBA, 230(1), 1-23
- Thulukkanam, K. (2013). Heat Exchanger Design Handbook. JThe Ohio State University, 1-1245. ISBN: 978-1-4398-4212-6
- UPME. (2010). *Plan de acción al 2015 con visión al 2025*. Programa de Uso Racional y Eficiente de Energía y Fuentes No Convencionales PROURE, 1-151. ISBN: 9789589860366
- Wang, R. Xu, Y. Wu, J. Li, M. Shou, H. (2002). *Research on a combined adsorption heating and cooling system*. Applied Thermal Engineering, 22(6), 603-617. [https://doi.org/10.1016/S1359-4311\(01\)00113-2](https://doi.org/10.1016/S1359-4311(01)00113-2)
- Wang, L. Metcalf, S. Critoph, R. Thorpe, R. Tamainot-Telto, Z. (2011). *Thermal conductivity and permeability of consolidated expanded natural graphite treated with sulphuric acid*. Carbon, 49(14), 4812-4819. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.06.093>
- Wu, S. Li, T. Yan, T. Dai, Y. Wang, R. (2016). *High performance form-stable expanded graphite/stearic acid composite phase change material for modular thermal energy storage*, International Journal of Heat and Mass Transfer. 102(1) 733-744. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.06.066>
- Wu, S. Li, T. Yan, T. Wang, R. (2018). *Experimental investigation on a thermochemical sorption refrigeration prototype using EG/SrCl₂-NH₃ working pair*. International Journal of Refrigeration, 88(1), 8-15. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2017.11.030>
- Xiao, X. Zhang, P. Li, M. (2015). *Experimental and numerical study of heat transfer performance of nitrate/expanded graphite composite PCM for*

solar energy storage, Energy Conversion and Management. 105(1) 272-284. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.07.074>

Yang, Y. Pang, Y. Liu, Y. Guo, H. (2018). *Preparation and thermal properties of polyethylene glycol/expanded graphite as novel form-stable phase change material for indoor energy saving*, Materials Letters. 216(4) 220-223. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.01.025>

Yuan, Y. Bao, H. Ma, Z. Lu, Y. Roskilly, A. (2018). *Investigation of equilibrium and dynamic performance of SrCl₂-expanded graphite composite in chemisorption refrigeration system*, Applied Thermal Engineering. 147(1) 52-60. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.10.071>

Yu, N. Wang, R. Lu, Z. Wang, L. (2014). *Development and characterization of silica gel-LiCl composite sorbents for thermal energy storage*. Chemical Engineering Science, 111(1), 73-84. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.02.012>

Yu, N. Wang, R. Lu, Z. Wang, L. (2015). *Study on consolidated composite sorbents impregnated with LiCl for thermal energy storage*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 84(1), 660-670. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.01.065>

Zheng, X. Wang, L. Wang, R. Ge, T. Ishugah, T. (2014). *Thermal conductivity, pore structure and adsorption performance of compact composite silica gel*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 68(1), 435-443. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.09.075>

Zhou, Z. Wang, L. Jiang, L. Gao, P. Wang, R. (2016). *Non-equilibrium sorption performances for composite sorbents of chlorides-ammonia working pairs for refrigeration*. International Journal of Refrigeration, 65(1), 60-68. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2015.11.014>